Google

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

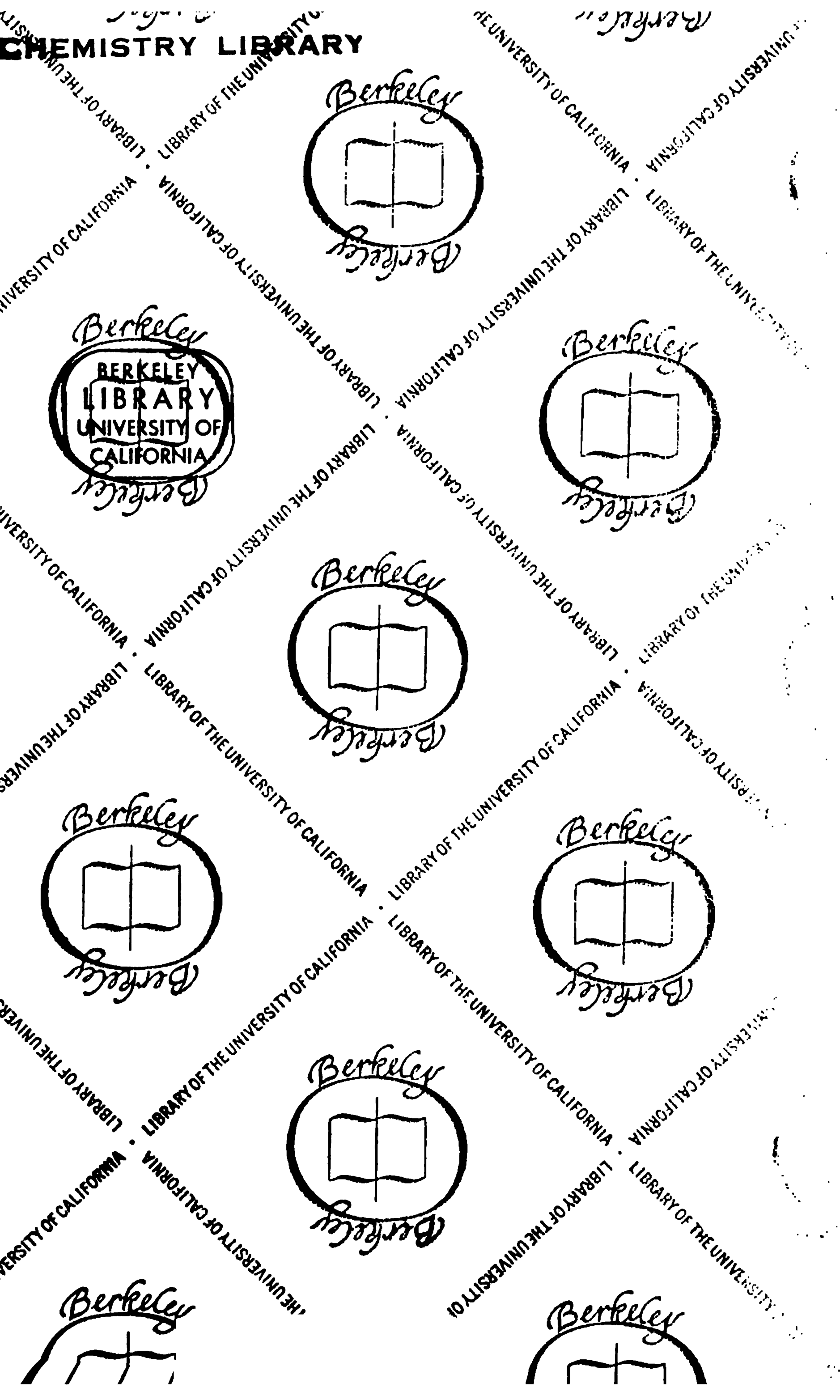
+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse http://books.google.com

UC-NRLF
B 3 961 791

CHEMISTRY LIBRARY



LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Berkeley

Tome XXVI (2e Série T. 11). Nos. 1 et 2.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

ET DE LA

BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT,
S. HOOGEWERFF, E. MULDER,
G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
L. HENRY, W. SPRING et P. VAN ROMBURGH.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN,
W. STORTENBEKER, Ed. BOURGEOIS, P. HENRY, A. JORISSEN
et J. KRUTWIG.

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur
1907

Ce **Recueil** paraît à des époques indéterminées en numéros de longueurs différentes.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'Etranger. (A Leipsic chez M. F. VOLCKMAR.)

A partir du cinquième tome le prix a été fixé à fl. 6.— (Rm. **10.50**) le tome.

Les auteurs ont droit à 50 tirés à part de leurs mémoires.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

et de la Belgique.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS ET DE LA BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER, G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
L. HENRY, W. SPRING et P. VAN ROMBURGH.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN,
W. STORTENBEKER, E. BOURGEOIS, P. HENRY,
A. JORISSEN et J. KRUTWIG.

TOME XXVI.

(2e Série T. XI.)

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

LEIDE

A. W. SIJTHOFF, Editeur.

1907.

CHEMISTRY
LIBRARY

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Recherches quantitatives de l'action du brome sur le toluène

PAR *M.* F. H. VAN DER LAAN.

CHAPITRE I.

NOTICE HISTORIQUE.

Influence de la température.

M.M. BEILSTEIN et GEITNER [1]) ont établi, les premiers, que le toluène chloré, tel que l'avait obtenu M. CANNIZZARO [2]) en distillant du toluène dans un courant de chlore, n'était pas une matière simple, mais un mélange de substances différentes, dont la composition dépendait de la température, à laquelle la chloruration avait été exécutée; à une température élevée il se formait du bromure de benzyle, substance réagissant facilement avec différents corps, tels que l'alcali, l'ammoniaque, les sulfures des métaux alcalins, le cyanure de potasse et autres. A une basse température et surtout si l'on ajoutait de l'iode, l'autre composant se formait, le chlorotoluène, qui ne subit pas

[1]) Ann. 139, p. 331. (1866).
[2]) Ann. 88, p. 130. (1853).

296134

l'action de ces réactifs. Par l'adjonction d'iode on obtient du chlorotoluène, même en faisant bouillir le toluène.

M. Beilstein [1]) a étudié ensuite l'action du brome sur le toluène et trouva que dans cette réaction, exécutée à une température élevée, il se formait du bromure de benzyle qui, de même que le corps chloré analogue, entre facilement en réaction avec les réactifs indiqués ci-dessus. A la température d'ébullition cependant il n'obtint pas le produit aussi pur que par la chloruration. Il se formait toujours une quantité plus on moins considérable de bromotoluène. Ce produit se formait exclusivement en présence d'iode, même à la température de l'ébullition. D'accord avec M. Beilstein, M.M. Loring Jackson et Field [2]) ont constaté à des températures élevées la formation de bromure de benzyle, à la température ordinaire celle de bromotoluène. En opposition avec lui ils ont trouvé qu'après l'addition de 10 % d'iode et même de 40 %, il se forme pourtant quelque bromure de benzyle.

Influence de la lumière.

M. Schramm [3]) a étudié l'influence de la lumière sur la bromuration. Il a constaté que dans la lumière diffuse comme dans l'obscurité il se forme un mélange de para- et d'ortho-bromotoluène. Il constate de même la formation de ces produits en présence d'iode et prétend que même par l'adjonction de 10 % de cet élément le rapport entre les deux isomères n'est pas sensiblement modifié. Seulement il ne nous indique pas la maniére dont il a obtenu ces résultats. Quant au brome, dont il s'est servi, tout renseignement sur sa pureté nous manque. En outre il prétend avoir obtenu dans la lumière directe du soleil, même en refroidissant soigneusement, du bromure de benzyle pur, parce que le produit

---

[1]) Ann. 143, p. 369. (1867).
[2]) Ber. 13, p. 1215. (1880). Am. Journ. 2, p. 10.
[3]) Ber. 18, p. 606. (1885).

obtenu distille entièrement entre 195° et 205°. Il découle de ces limites de la température d'ébullition que le produit doit avoir été un mélange. D'après lui la substitution aurait lieu exclusivement dans le noyau benzénique si l'on ajoute 2 % d'iode, même sous l'influence de la lumière directe du soleil. A ce sujet également toute preuve nous manque.

M. Seelig [1]) a examiné le produit obtenu par la chloruration du toluène. Il a déterminé d'une manière approximative la constitution du mélange des produits monochlorés. En chauffant le mélange avec de l'acétate de potassium en solution alcoolique, et en pesant ensuite le chlorure de potassium qui se forme, il trouve la quantité du chlorure de benzyle. Il ajoute au mélange d'o- et p-chlorotoluène de l'acide sulfurique fumant, par l'action duquel le corps ortho se transforme pour la plus grande partie en acide sulfonique; ce dernier corps se purifie par cristallisation de son sel de calcium. De cette manière Seelig parvint à une séparation très brute et, tout en constatant une perte qui va jusqu'à 28 %, il obtint des résultats concordants!

Plus tard [2]) il a étudié les produits de la bromuration du toluène, obtenus en faisant réagir une molécule de brome sur une molécule de toluène dans la lumière diffuse, et en refroidissant avec de la glace. La partie qui distille entre les points d'ébullition des bromotoluènes et du bromure de benzyle (entre 180° et 205°) était de 70 % environ et contenait environ 13 % de bromure de benzyle. Il ne nous renseigne pas sur la méthode par laquelle il a obtenu ces résultats.

M. Miller [3]) a fait réagir du brome avec du toluène pur dans une chambre noire, en ajoutant quelques cristaux d'iode. Le produit qu'il obtint n'affecte pas les yeux; il ne contenait donc pas de bromure de benzyle, ce qu'il attribue au fait que la lumière a été exclue.

---

[1]) Ann. 237, p. 129. (1887).
[2]) J. f. Pr. Ch. [2] 39, p. 179 (1889).
[3]) J. Ch. Soc. 1892, p. 1023.

Influence de catalyseurs.

Les recherches sur l'effet des catalyseurs sur la bromuration du toluène sont très nombreuses. Déjà en 1862 H. MULLER [1]) a établi que l'iode favorise beaucoup l'entrée du chlore dans le noyau benzénique. Le tri- et le pentachlorure d'antimoine exercent la même influence. Après avoir observé la chloruration du toluène rien qu'en y dissolvant du pentachlorure de molybdène, ARONHEIM [2]) a trouvé que ce corps, employé comme transporteur d'halogène, empêche complètement la formation du chlorure de benzyle. Plus tard on en a trouvé encore beaucoup d'autres et de meilleurs transporteurs d'halogène. GUSTAVSON [3]) par exemple a découvert d'excellents transporteurs dans le chlorure et le bromure d'aluminium. Par leur aide on peut substituer autant d'atomes d'hydrogène, qu'on voudra, par le brome, mais seulement ceux du noyau. Il semble que l'hydrogène de la chaîne latérale soit complètement protégé par leur présence.

GUSTAVSON [4]) a réussi à isoler des combinaisons de benzène et de toluène avec les halogénures d'aluminium, sur lesquelles le brome agit énergiquement.

Des élèves de LOTHAR MEYER ont étudié l'influence de différentes substances inorganiques sur la chloruration du benzène. M. PAGE [5]) par exemple a trouvé que les chlorures de fer et de thallium favorisent beaucoup l'introduction de l'halogène dans les corps aromatiques, tandis que M. SCHEUFELEN [6]) a établi que tous les sels de fer sont d'excellents transporteurs. M. WILLGERODT [7]) a examiné

---

[1]) Zeitschr. Ch. u. Ph. **1862**, p. 99.
[2]) Ber. **8**, p. 1400. (1875).
[3]) Ber. **10**, p. 97. (1877).
[4]) Ber. **11**, p. 2151. (1878).
[5]) Ann. **225**, p. 196. (1884).
[6]) Ann. **231**, p. 152. (1885).
[7]) Journ. f. Pr. Ch. [2] **34**, p. 264. (1885); **35**, p. 391. (1886).

systématiquement tous les éléments et quelques-unes de leurs combinaisons, et trouva que les éléments Au, Al, Ga, In, Tl, Zn, Sn, Sb, Bi, Te, I et Fe accélèrent plus ou moins la chloruration du benzène. Dernièrement M.M. Cohen et Dakin [1]) ont trouvé dans le couple aluminium-mercure un transporteur excellent. Pour autant qu'on a étudié leur influence sur le toluène, on peut dire que tous les transporteurs favorisent l'introduction de l'halogène dans le noyau benzénique. D'après M. Erdmann [2]) le pentachlorure de phosphore cependant est, contrairement à tous les autres catalyseurs, un bon transporteur pour la chaîne latérale. M. Bruner [3]) a examiné dans les derniers temps la bromuration du benzène au point de vue physico-chimique. Il a mesuré la vitesse de la réaction en présence de différents transporteurs pour différentes concentrations, et il trouva qu'en présence d'$AlBr_3$ la réaction est la plus rapide, puis celle qui se fait en présence de $FeBr_3$ et d'I; $SbBr_3$ et $SbCl_3$ accélèrent moins la réaction [4]).

La littérature ne donne que quelques indications très vagues sur le rapport entre l'ortho- et le para-bromotoluène dans le produit de la bromuration. Hübner et Wallach [5]) ont trouvé les premiers que ce produit, purifié du bromure de benzyle, se composait de deux isomères, parce qu'il n'était attaqué qu'en partie par l'acide sulfurique fumant. Hübner et Post [6]) ont constaté (sans nous renseigner sur la méthode suivie) qu'il se forme des quantités à peu près égales des deux isomères, tandis que M. Miller [7]) assure avoir trouvé décidément plus de para- que d'ortho-bromo-

---

[1]) Chem. Soc. 75, p. 150. (1899).

[2]) Ann. 272, p. 150. (1893).

[3]) Ph. Ch. 41, p. 513. (1902).

[4]) Voir pour des recherches physico-chimiques aussi: Slator, Ph. Ch. 45, p. 513. (1903). Goldschmidt et Larsen, Ph. Ch. 48, p. 434. (1904).

[5]) Ann. 154, p. 293. (1869).

[6]) Ann. 169, p. 1. (1873).

[7]) l. c.

toluène, bien que lui non plus n'ait pu parvenir à une séparation complète de ces corps.

Voici tout ce qu'on trouve dans la littérature sur la composition du produit de la bromuration du toluène. Il nous manque donc une recherche quantitative sur le rapport, dans lequel se forment les produits monobromés sous de différentes influences. M. le prof. HOLLEMAN me proposa de combler cette lacune. Voici les résultats que j'ai obtenus.

CHAPITRE II.

Purification des matières premières.

1. Le toluène.

Je me suis procuré le toluène, dont mes recherches exigeaient une quantité assez considérable, de la manière suivante. Le toluène de DE HAEN, qui est déjà assez pur, est fractionné; la fraction moyenne, qui distille dans l'espace d'un seul degré, est séchée sur du fil de sodium. Le lendemain elle est distillée et la fraction moyenne de cette matière, qui a un point d'ébullition constant à 110°.5 C., en est employée.

Pour me convaincre de la pureté de ce toluène, j'ai comparé le produit de sa bromuration à celui qu'on obtient en bromurant dans les mêmes circonstances du toluène absolument pur, obtenu par une autre voie. Disons tout de suite que les deux produits étaient complètement identiques. Afin d'obtenir du toluène tout à fait exempt de benzène et d'autres homologues, il fallait partir d'un dérivé, qui se laisse purifier par cristallisation. Je suis parti

a. de la para-toluidine, dont on élimine le groupe NH_2 de la manière suivante. La p-toluidine, purifiée par cristallisation, est diazotée d'après la méthode indiquée par V. MEYER et JACOBSON II 1 p. 306 en solution chlorhydrique,

et le chlorure de diazonium est transformé au moyen de sulfite de sodium en sulfonate. Ce produit est réduit au moyen de poudre de zinc et d'un peu d'acide acétique et, après filtration, versé dans de l'acide chlorhydrique concentré. Du sel de tolylhydrazine, ainsi obtenu, la base est séparée par un excès de soude caustique. En la fondant à plusieurs reprises dans de l'eau, la base acquiert le p. d. f. de 61°, celui de l'hydrazine pure. Ensuite on l'oxyde au moyen de sulfate de cuivre, et l'on fait passer avec de la vapeur d'eau le toluène ainsi obtenu. Après l'avoir agité avec de l'acide dilué pour éliminer des traces d'hydrazine on lave le toluène avec de l'eau et on le sèche au moyen de sulfate de sodium anhydre. Distillé sur du fil de sodium le produit a un point d'ébullition constant à 110°.

Il va sans dire que le toluène, obtenu de cette manière, est complètement exempt de corps homologues, parce qu'on est parti de la p-toluidine pure.

b. de l'acide para-sulfonique du toluène. Cette matière est obtenue comme l'a décrit M. M. HOLLEMAN [1]): il dissout 550 gr. de toluène dans 240 gr. d'acide sulfurique concentré, contenant 8 % d'anhydride, et verse ensuite ce mélange dans 220 c.M³. d'eau. Après avoir séjourné pendant une nuit dans de la glace, l'acide p-toluènesulfonique s'est pris en une masse noire cristallisée, qu'on purifie en l'essorant à la trompe, et en la lavant avec de l'acide sulfurique concentré, ce qui fait disparaître la couleur noire. Un courant de vapeur surchauffée, qu'on fait passer à 180° par sa solution dans de l'acide sulfurique, enlève le toluène.

2. Le brome.

J'ai examiné le brome, pour savoir s'il contenait du chlore ou de l'iode, d'après la méthode qui se trouve dans

---

[1]) Rec. 24, p. 29 (note). 1905).

„Krauch, Prüfung der Chemischen Reagentien". J'ai trouvé qu'il ne contenait point d'iode et seulement des traces de chlore.

Après avoir agité la matière à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, je l'ai vaporisé lentement à travers une couche de bromure de potassium aqueux à l'aide de l'appareil, employé par M. Franchimont pour la préparation d'acide azotique réel; puis je l'ai distillée sur du pentoxyde de phosphore pour la dessécher.

Outre du brome et du toluène purs, j'avais besoin, pour mes recherches, des corps qui se forment par l'action du brome sur cet hydrocarbure, à savoir de l'ortho-, du para-bromotoluène et du bromure de benzyle, à un état de pureté absolue. Voici les méthodes employées pour leur préparation.

3. Le para-bromotoluène.

La méthode, dont on se sert d'ordinaire pour préparer ce corps, est la suivante: à une température basse et dans la lumière diffuse, ou dans l'obscurité, on fait tomber goutte à goutte du brome dans du toluène. Par congélation le dérivé para est séparé du produit résultant, purifié auparavant du bromure de benzyle; le corps ainsi obtenu contient cependant encore un peu d'ortho qui s'élimine au moyen d'acide sulfurique fumant, se combinant seulement avec cet isomère-ci; enfin le p-bromotoluène est purifié par cristallisation.

Cette méthode cependant ne garantit pas de la pureté absolue du produit, parce qu'on ne sait pas, si l'acide sulfurique est capable d'enlever complètement l'isomère ortho. Comme il était de grande importance d'avoir les corps tout à fait exempts de leurs isomères, il était préférable de partir de la para-toluidine pure, qu'on peut transformer dans le dérivé bromé correspondant par diazotation. Wroblewsky [1])

---

[1]) Ann. 168, p. 171. (1873).

déjà prépara l'ortho-bromotoluène d'après cette méthode, avant que la substitution du groupe NH_2 par les halogènes eût été améliorée par SANDMEYER. Son rendement cependant était très minime, pas plus de 10 % du rendement théorique. Plus tard M. FEITLER [1]) a obtenu l'ortho- et le para-bromotoluène en diazotant les amines selon la méthode indiquée par SANDMEYER qui s'est servi de bromure de cuivre; cependant ses rendements sont encore mauvais. Néanmoins j'ai suivi cette voie; en me servant de liquides fort étendus, comme en a employé M. ERDMANN [2]) pour la préparation de l'o-chlorotoluène, j'ai réussi à améliorer considérablement les rendements.

Il fallait donc d'abord purifier la para-toluidine. A la température ordinaire ce corps est solide et, comme il cristallise très bien, la dépuration en est facile. Je suis parti de la p-toluidine „technique" de DE HAEN, ayant un point de fusion de 41°, ce qui est de 4° trop bas; ceci doit être attribué principalement à la présence d'un peu d'eau. Elle est distillée une seule fois dans le vide et ensuite cristallisée dans de l'éther de pétrole; son p. d. f. s'élève alors à 45° et ne change plus par cristallisation dans ce liquide.

Pour la préparation du para-bromotoluène j'ai employé la méthode indiquée par M. ERDMANN [3]) pour la préparation de l'o-chlorotoluène, parce que le précepte, que donnent dans leur manuel M.M. V. MEYER et JACOBSON pour la préparation du bromobenzène en partant de l'aniline, donnait de très mauvais résultats, si l'on l'appliquait sur la p-toluidine. Ce corps est donc diazoté en solution très étendue à une température basse, et par cette méthode j'ai obtenu un bon rendement, à savoir de 78 % de la quantité théorique.

On obtient la solution du bromure de cuivre en faisant bouillir dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant:

---

[1]) Ph. Ch. 4, p. 78. (1889).
[2]) Ann. 272, p. 145. (1893).
[3]) l. c.

290 c.M³. d'acide bromhydrique (p. sp. = 1.47), 40 c.M³. d'eau, 20 gr. d'oxyde de cuivre et 25 gr. de cuivre en copeaux, jusqu'à ce que la solution se soit décolorée; ensuite on la laisse refroidir dans un ballon non hermétiquement clos. En même temps on mélange dans un ballon de 5 L. et en refroidissant 100 gr. de p-toluidine, 137 c.M³. d'acide bromhydrique (p. sp. = 1.47) et 100 c.M³. d'eau. Après refroidissement on ajoute à la solution encore 190 c.M³. d'acide bromhydrique de même concentration, 600 c.M³. d'eau et 700 gr. de glace, de sorte que la température s'abaisse au-dessous de zéro. Ensuite on ajoute rapidement et en agitant fortement une solution de nitrite de sodium (66 gr. de nitrite dans 500 c.M³. d'eau). La température ne doit pas monter au-dessus de 10°. A l'aide d'un morceau de papier amidonné, imbibé d'iodure de potassium, on constate si une quantité satisfaisante de nitrite a été ajoutée. La solution ainsi obtenue est versée, en agitant, dans la solution de bromure de cuivre refroidie, à laquelle on a encore ajouté 100 gr. de glace.

Il se forme ainsi un corps diazoïque cuivreux qui surnage sur le liquide comme une masse pâteuse d'une couleur rouge foncé. En y faisant entrer un couran de vapeur la masse rouge se décompose à une température de 50° à 60° en déposant une huile. Avec la vapeur le p-bromotoluène passe, mêlé d'un peu de crésol. Il est lavé à quelques reprises avec une lessive diluée de soude caustique et ensuite avec de l'eau chaude. Enfin il est distillé dans le vide et cristallisé deux fois dans de l'alcool, d'où il se dépose en petites paillettes d'une blancheur éclatante. Pas cristallisation répétée le point de solidification, qui est alors de 26°.7, ne change plus.

Hübner et Post [1]) donnent comme p. d. f. 28°—29° en ajoutant que le thermomètre s'arrêta à 28° dans la masse,

---

[1]) Ann. 169, p. 1. (1873).

qui se solidifiait. Seubert [1]) trouva à l'aide d'un thermomètre à air 26°.2 comme p. d. s. du p-bromotoluène, obtenu par diazotation de la p toluidine. Ce chiffre s'accorde mieux avec le mien que celui de Hübner et Post. Probablement Haase [2]) a indiqué par erreur 28°.2 comme p. d. s. de ce même corps.

4. L'ortho-bromotoluène.

La préparation d'une quantité satisfaisante de ce corps offrit beaucoup plus de difficultés que celle du corps isomère. Le point de départ est l'o-toluidine, substance qui à la température ordinaire est liquide, et comme telle difficile à purifier. Comme on la prépare par la réduction de l'o-nitrotoluène, également liquide, obtenu du produit de la nitration du toluène, il est évident que le produit du commerce est mêlé de p-toluidine. Beilstein indique en outre l'aniline comme impureté, qu'on peut constater d'après Rosenstiehl [3]) par la réaction suivante. On ajoute à la solution d'o-toluidine dans de l'éther un volume égal d'eau et ensuite une solution de chlorure de chaux; si la toluidine contient de l'aniline, le produit se teint en bleu, passant au violet par l'addition d'acide sulfurique. Je n'ai pas pu confirmer ce résultat; aucune coloration ne se montra avec de l'o-toluidine, à laquelle on avait ajouté auparavant un peu d'aniline.

Il me semble que les autres méthodes indiquées dans la 3^{me} édition de Beilstein ne sont non plus propres à déceler des quantités minimes d'impuretés. La méthode, dont on se sert le plus souvent, celle du titrage de la solution de la base dans l'éther avec de l'acide oxalique, donne des résultats dont on doit se méfier, si la quantité de para est petite, parce qu'on n'est pas sûr que l'oxalate

---

[1]) Ber. 22, p. 2520. (1889).
[2]) Ber. 26, p. 1053. (1893).
[3]) I. 1876, p. 700.

du corps ortho se dissout entièrement dans la quantité d'éther prescrite, tandis que l'isomère para ne se sépare pas complètement, lorsqu'on se sert d'une quantité plus grande du dissolvant. La modification indiquée par M. Häussermann [1]) ne rend pas la méthode plus applicable, parce qu'elle ne donne que des résultats approximatifs, tout en exigeant une pratique prolongée, comme nous l'indique ce savant lui-même. La méthode donnée par M. Lunge [2]) se base sur la détermination du poids spécifique; cependant l'addition de p-toluidine à l'isomère ortho a si peu d'influence sur le p. sp. (à savoir une diminution de 0.0001 par l'addition de 1 %), que cette méthode est inapplicable, lorsque la matière ne contient que peu de p-toluidine. La méthode de M. Reinhart [3]) également n'est propre qu'à indiquer approximativement la quantité de la para-toluidine, si elle n'est pas trop petite.

Il s'agissait donc de trouver une méthode par laquelle on pourrait non seulement purifier le produit du commerce, mais qui permît aussi d'indiquer avec une certitude complète des accessoires éventuels. Pour ce qui concerne ce dernier point la détermination du point de solidification du dérivé acétylé se montra suffisante, tandis qu'on réussit à purifier la base au moyen de l'oxalate.

Pour sa purification l'o-toluidine fut donc transformée en oxalate. De ce sel 2.38 gr. se dissolvent dans 100 gr. d'eau à 21°, tandis que de l'oxalate acide de la p-toluidine (le sel neutre n'existe pas) 0.89 gr. s'y dissolvent à 10°. Donc si l'o-toluidine contenait quelques pourcents de para, cette impureté, de même que de petites quantités accidentelles d'aniline, doivent, par la transformation indiquée, rester dans la liqueur-mère.

J'ai distillé une seule fois sous pression ordinaire l'o-tolui-

---

[1]) Fr. **26**, p. 750. (1887).
[2]) Fr. **24**, p. 459. (1885).
[3]) Fr. **33**, 90. (1894).

dine („chem. rein" de DE HAEN) et la fraction, passant entre 195° et 197°, fut encore une fois distillée dans le vide. Les bouchons furent enveloppés en feuille d'étain pour éviter leur corrosion par la toluidine. Ensuite elle fut transformée en oxalate de la manière suivante. J'ai dissous dans un litre d'eau bouillante 25.2 gr. ($^1/_5$ mol.) d'acide oxalique et j'ai ajouté 42.8 gr. de toluidine ($^2/_5$ mol.) en agitant fortement.

En refroidissant, l'oxalate se dépose en paillettes d'une blancheur éclatante. Après avoir refroidi encore avec de l'eau glacée, j'ai essoré fortement à la trompe; la masse de cristaux est lavée avec une petite quantité d'eau froide. La toluidine fut gagnée en traitant la solution alcalinisée des cristaux avec un courant de vapeur. L'eau qui passa en même temps fut extraite deux fois avec de l'éther. De la toluidine ainsi obtenue une petite partie fut transformée dans sa combinaison acétylée par l'addition de 2 c M^3. d'acide acétique glacial et 1 c.M^3. d'anhydride acétique par gramme. Le mélange fut évaporé à siccité au bain-marie et ensuite distillé dans le vide. Alors tout distilla, excepté un petit résidu noir. Le produit distillé fondit à 109°.15.

Pour être sûr que par cette opération l'o-toluidine était tout à fait purifiée, elle fut traitée de nouveau de la même manière.

Le dérivé acétylé de la toluidine, purifiée une seconde fois, n'avait pas changé son point de solidification; le même p. d. s. fut trouvé pour l'o-acétotoluide, préparée de la seconde liqueur-mère. La toluidine purifiée une fois par la transformation en oxalate est donc complètement pure. Pour me convaincre que par cette voie l'o-toluidine peut être séparée de la p-toluidine et de l'aniline, j'ai pris deux portions d'o-toluidine, purifiée de la manière indiquée plus haut, auquelles j'ai ajouté, à l'une 2 % d'aniline, à l'autre 2 % de p-toluidine. De ces deux portions je préparai les oxalates dont je régénérai l'orthotoluidine; la base obtenue fut transformée en dérivé acétylé, qui avait le p. d. s. suivant [1]):

---

[1]) Verst. Kon. Acad. v. Wetensch. 1904, p. 395.

	Addition de	
Combin. acétylée de toluidine	2% d'aniline	2% de p-toluidine.
Obtenue des cristaux de l'oxalate	109°.15	109°.15
Obtenue de la liqueur-mère	103°.2	103°.7

Par cette opération l'o-toluidine peut donc être purifiée complètement et facilement, tandis que la détermination du p. d. s. de la combinaison acétylée nous donne un excellent moyen pour constater sa pureté ou bien la quantité des impuretés qu'elle contient [1]).

L'o-bromotoluène est obtenu de l'o-toluidine purifiée de la même manière que le p-bromotoluène de la p-toluidine (voir plus haut). Il distille rapidement avec de la vapeur d'eau, tandis que plus tard il passe du crésol. Le rendement cependant est beaucoup plus petit que celui de la combinaison para, bien que l'opération ait été exécutée dans les mêmes circonstances, quant à la température et à la dilution. Si l'on augmente la quantité de bromure de cuivre, le rendement n'en augmente pas. Il était environ de 40% du rendement théorique en produit brut.

Après avoir été lavée avec de la lessive diluée et avec de l'eau, la combinaison se distille entre 175° et 180°.

En fractionnant ce produit on obtient une partie qui passe constamment entre 178°.5 et 179°.5, et qui se solidifie à —25°.75. M. Haase trouve comme point de solidification de l'o-bromotoluène, tiré de la toluidine, — 25°.9 [2]).

5. Le bromure de benzyle.

J'ai tâché d'abord de préparer du bromure de benzyle en faisant tomber goutte à goutte une mol. de brome dans une mol. du toluène pur dans la lumière directe du soleil et à la température d'ébullition. Schramm [3]) indique, qu'il se forme ainsi exclusivement du bromure de benzyle. Le produit

---

[1]) Voir: Chem. Weekbl. 1905, N°. 34.
[2]) Ber. 26, p. 1053. (1893).
[3]) Ber. 18, p. 607 (1885).

que j'ai obtenu fut lavé avec une solution de bicarbonate de soude, puis avec de l'eau, et ensuite distillé. Le fait que ce produit passa entre 185° et 210° prouva clairement que ce n'était pas un corps simple. Il contient probablement du bromure de benzylidène et d'autres corps polybromés. Comme par cette voie un corps pur ne pouvait s'obtenir qu'à grand'peine, j'ai préparé le bromure de benzyle selon la méthode de KÉKULÉ, consistant dans l'action d'acide bromhydrique sur l'alcool benzylique [1]). On se procure l'alcool benzylique en agitant dans un grand flacon bouché à l'éméri 10 gr. d'aldéhyde benzoïque chimiquement pur avec 15 gr. d'hydrate de potassium concentré ($1^1/_2$ KOH sur 1 H_2O).

Par la formation du benzoate de potassium le liquide se transforme en une masse pâteuse en s'échauffant. Le lendemain on ajoute autant d'eau qu'il est nécessaire pour avoir une dissolution complète. On épuise cette solution cinq ou six fois avec de l'éther que l'on chasse; puis, en chauffant plus fortement, la température s'élève très rapidement et l'alcool distille entre quelques degrés. KÉKULÉ l'a traité avec une solution saturée d'acide bromhydrique, tandis que j'ai employé la solution du commerce, contenant 45 % d'acide. Dans un flacon fort solidement bouché j'ai chauffé au bain-marie pendant 12 heures l'alcool obtenu avec quatre fois la quantité calculée de cet acide et en agitant de temps en temps. La combinaison bromée se dépose au fond du ballon. On la sépare de l'acide, on la lave avec une solution diluée de potasse, puis avec une grande quantité d'eau pour dissoudre l'alcool inattaqué et on la distille dans le vide. Elle passe constamment à 127° sous une pression de 80 m.M.; son p. sp. est de 1.443 à 17° (déterminé à l'aide d'une balance de Westphal). KÉKULÉ [2]) donne 1.438 à 22°, ce qui est en concordance avec la valeur que j'ai trouvée,

---

[1]) Ann. 137, p. 190. (1866).

[2]) l. c.

si l'on suppose que le p. sp. diminue de 0.001 pour une élévation de température d'un degré. L'huile se solidifie à—3°.9, ce qui n'a pas encore été mentionné dans la littérature.

Comme on le verra dans le chapitre IV, on peut préparer du bromure de benzyle presque pur, en faisant réagir du brome sur un grand excès de toluène. On laisse tomber goutte à goutte 3 c.M³. de brome dans 50 c.M³. de toluène bouillant, dans la lumière claire diffuse; par cette réaction on obtient un bromure de benzyle, ayant un point de solidification de —4°.3, tandis que le p. d. s. de la combinaison pure, obtenue selon la méthode décrite ci-dessus, était de —3°.9. En considération de son poids spécifique le produit ne pouvait contenir qu'une petite quantité d'une combinaison polybromée, dont la formation à cette température ne peut être évitée à ce qu'il paraît, même en employant une grande dilution.

Analyses:

J'ai dosé la teneur en brome du p- et de l'o-bromotoluène et du bromure de benzyle selon la méthode de Liebig, et en titrant d'après Volhard

p-Bromotoluène.

Employé: 0.3780 gr.

Ajouté: 25 c.M³. d'une solution $\frac{N}{10}$ d'azotate d'argent.

L'excès de l'azotate exigea 6.1 c.M³. d'une solution $\frac{N}{20}$ de rhodanate d'ammonium.

Il en résulte: Br = 46.5 %. Calculé: 46.78 %.

Bromure de benzyle.

Employé: 0.2488 gr.

Ajouté: 20.05 c.c. d'une solution $\frac{N}{10}$ d'azotate d'argent.

L'excès de l'azotate exigea: 11.05 c.c. de la solution $\frac{N}{20}$ de rhodanate d'ammonium.

Il en résulte: Br = 46.6 %. Calculé: 46.78 %.

o-Bromotoluène.

Employé: 0.2222 gr.

Ajouté: 20.4 c.c. d'azotate d'argent.

L'excès exigea: 14.7 c.c. de rhodanate $\frac{N}{20}$.

Trouvé: Br = 47.0 %. Calculé: 46.78 %.

Pour juger de la pureté des matières que j'ai préparées, il faut attribuer plus de valeur aux soins, que j'ai apportés

à leur préparation, et au caractère constant de leurs propiétés physiques, qu'à ces analyses. Je suis convaincu que la purification de mes produits a été amenée au plus haut point qu'on puisse atteindre à présent sans moyens extraordinaires.

Propriétés physiques

Les points de solidification des combinaisons monobromées ont été déterminés de la manière décrite dans le chapitre suivant. Il sont exacts à 0°.1 près.

Les p. sp. furent déterminés au moyen d'un picnomètre Eykman [1]) à la température du chloroforme bouillant. Les valeurs ont été exprimées dans un système qui prend comme unité le poids de l'eau à 4°. Les valeurs de la dernière colonne ont été réduites pour le vide et calculées pour une température de 64°, en considérant que pour chaque élévation de la température de 0°.1 le p. sp. diminue de 0.0001 [2]).

	P. d. s.	P. sp.	P. sp. à 64° réduits pour le vide.	P. d'ébull.
o-Bromotoluène	— 25°.75	1.3707 à 64° 1.3709 „ 63°.9	1.3720	179°
p Bromotoluène	+ 26°.7	1.3522 „ 64°.7 1.3525 „ 64°.-	1.3540	
Bromure de benzyle	— 3°.9	1.3859 „ 65°.5 1.3857 „ 65°.5	1.3886	127° (pression 80 m.M.)

Enfin j'ai encore déterminé le p. sp. d'un mélange de p- et d'o-bromotoluène. Comme il était à prévoir, la valeur trouvée représentait la moyenne arithmétique des p. sp. des corps composants.

Employé: 1.4774 gr. d'o-bromotoluène
1.9771 gr. p-bromotoluène.

---

[1]) Rec. 13, p. 24.
[2]) Rec. 21, p. 446.

Le p. sp. de ce mélange, contenant 42.8 % d'ortho, doit donc être: $1.3527 + \frac{42.8}{100} \times 0.0180 = 1.3604$ (à 64°, non réduit).

Le contenu du picnomètre jaugé avec de l'eau à 63°.6 était de $1.62099 + 0.00254x$ c.M³. Le poids du picnomètre, rempli du mélange, (position du ménisque 2.5, temp. 63°.7) était de 7.6809 gr. Poids du picnomètre vide: 5.4667 gr.

$$\text{P. sp.} = \frac{2.2142}{1.62099 + 0.00254 \times 2.5} = 1.3606 \text{ à } 63°.7.$$ Réduit à 64°: 1.3603.

En mélangeant il ne se manifeste donc ni contraction ni dilatation.

CHAPITRE III.

Méthode pour le dosage de l'o- et du p-bromotoluène, et du bromure de benzyle dans leurs mélanges.

En bromurant le toluène on pourra s'attendre à la formation d'o- et de p-bromotoluène, et de bromure de benzyle. Il n'est pas probable que le dérivé méta se forme et même s'il se formait, la quantité en serait extrêmement petite. Dans la littérature on ne mentionne pas la naissance de méta-bromotoluène dans ce cas. La probabilité de la formation de corps bi- ou tribromés est de même très petite, si l'on traite le toluène avec une quantité de brome qui est beaucoup plus petite que la quantité moléculaire.

M. Fittig [1]), on le sait, a déjà constaté que, par la réaction d'un excès de brome sur du toluène ou sur du monobromotoluène, un second atome d'hydrogène ne se substitue que très lentement. Même après un contact de plusieurs jours, le mélange, débarrassé de l'excès de brome, se composait presque exclusivement de monobromotoluène,

---

[1]) Ann. 147, 39.

et après distillation seulement de petites quantités de produits bi- ou tribromés furent trouvées. M. Miller [1]) aussi a constaté que par le traitement de toluène avec une quantité moléculaire de brome il ne se forme, pour ainsi dire, que des produits monobromés, tandis que, par l'addition d'une seconde quantité moléculaire de brome, l'halogène ne se substitue qu'avec une grande lenteur en comparaison avec l'action de la première quantité.

Par l'action du brome sur le toluène il se forme donc avec une vitesse relativement grande des produits monobromés, et très lentement le produit bisubstitué. Ordinairement j'ajoutais 3 c.M³. de brome, ou moins, à 50 c.M³. de toluène, de sorte que sur 8 mol. de toluène se trouvait une seule mol. de brome au plus. Dans cette forte dilution la naissance de combinaisons polybromées était à priori très invraisemblable. Aussi par mon examen il me parut qu'il ne s'était formé que des corps monobromés. Dans les seuls cas où la réaction avait eu lieu très rapidement, p. e. sous l'influence de la lumière, des corps polybromés s'étaient formés en petites quantités (voir chap. IV).

J'ai commencé par la détermination du bromure de benzyle. On sait que les halogénures de benzyle réagissent très facilement. Ils perdent leur halogène lorsqu'on les traite avec de l'ammoniaque alcoolique, avec de l'azotate d'argent, avec du sulfhydrate, du cyanure ou de l'acétate de potassium, etc.

La réaction avec de l'azotate d'argent me semblait le plus propre à mon but et en effet il fut constaté que la réaction avait lieu quantitativement, tandis que les bromotoluènes n'étaient pas attaqués. En voici la preuve.

J'ai dissous 0.3267 gr. de bromure de benzyle dans de l'alcool dilué et j'y ai ajouté 30 c.M³. de solution $\frac{N}{10}$ d'azotate d'argent. Après quelques heures j'ai titré l'excès d'azotate

---

[1]) l. c.

dans le mélange homogène au moyen du rhodanate d'ammoniaque selon VOLHARD. (L'addition d'un peu d'acide azotique dilué faisait mieux ressortir le changement de couleur.) Ce titrage exigea 21.6 c.M³. de rhodanate en solution $\frac{N}{20}$, d'où il résulte qu'une quantité de bromure de benzyle de 0.3283 gr. a réagi. La réaction a donc lieu quantitativement. Cependant, le bromure de benzyle, dissous dans du toluène, ne se laisse pas déterminer par titrage avec une solution aqueuse d'azotate d'argent, parce que ces deux liquides ne se mêlent pas. Dès que j'eus ajouté assez d'alcool pour que le mélange devienne homogène, la réaction eut lieu quantitativement, quoique plus lentement que sans addition de toluène. Je donnerai quelques exemples pour prouver l'exactitude de ce que je viens de dire.

Les solutions furent exposées pendant 24 heures au contact d'azotate d'argent à la température ordinaire, et ensuite titrées au moyen de rhodanate.

I J'ai dissous 1.5833 gr. de bromure de benzyle dans environ 10 c.M³. de toluène. J'ai ajouté 99.9 c.M³. de solution aqueuse $\frac{N}{10}$ d'$AgAzO_3$ et tant d'alcool que les deux couches avaient disparu. Après un contact de 24 heures j'ai titré avec 7.>5 c.M³. d'AmCAzS en solution $\frac{N}{10}$.

Trouvé: 1.574 de bromure de benzyle.

II Employé: 0.8495 gr. de bromure de benzyle, dissous dans 5 c.M³. de toluène.

Ajouté: 60 c.M³. d'$AgAzO_3$.

Titré avec: 10.8 c.M³. de rhodanate $\frac{N}{10}$.

Trouvé: 0.8413 gr. de bromure de benzyle.

La présence des bromotoluènes ne gène pas la réaction, comme le montrent les expériences suivantes.

III Employé: 0.4775 gr. de bromure de benzyle.
0.1335 gr. de para-bromotoluène.

Ajouté: 10 c.M³. de toluène.
40 c.M³. d'azotate d'argent en sol. $\frac{N}{10}$.

Titré avec: 23.7 c.M³. de rhodanate d'ammonium en sol. $\frac{N}{20}$.

Trouvé: 76.3 % de bromure de benzyle.
Calculé: 75.7 % „ „ „ „

IV. Employé: 0.2540 gr. de bromure de benzyle.
0.2226 gr. d'ortho-bromotoluène.
Ajouté: 10 c.M³. de toluène.
30 c.M³. d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$.
Titré avec: 30.— c.M³. de rhodanate $\frac{N}{20}$.
Trouvé: 53.8 % de bromure de benzyle.
Calculé: 53.3 % „ „ „ „

V Employé: 0 2825 gr. de para-bromotoluène.
0.3033 gr. d'ortho- „
0 2870 gr. de bromure de benzyle.
Ajouté: 6 c.M³. de toluène.
30 c.M³. d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$.
Titré avec: 26.2 c.M³. de rhodanate $\frac{N}{20}$.
Trouvé: 33.1 % de bromure de benzyle.
Calculé 32.9 %.

Par titrage au moyen d'azotate d'argent, après addition d'alcool, le bromure de benzyle peut donc être dosé dans les mélanges des combinaisons monobromées à environ un pourcent près.

Il s'agissait maintenant de trouver une méthode pour le dosage de l'o- et du p-bromotoluène. M. Beilstein, dans son manuel, a indiqué une méthode qui me semblait pratique. Il y est question de l'action du sodium métallique sur un mélange des deux isomères, par laquelle la combinaison para seule est attaquée en faisant naître un mélange d'hydrocarbures, qui se compose surtout de dibenzyle. De cette manière M. Louguinine [1]) a obtenu de l'o-bromotoluène pur d'un mélange d'o- et de p-bromotoluène, dont il avait éliminé le p-bromotoluène pour la plus grande partie par congélation. Ce mélange fut dilué avec trois fois son volume d'éther de pétrole très volatil, et ensuite mis en contact,

[1]) Ber. 4, p. 415. (1871).

à la température ordinaire, avec des copeaux de sodium. Au commencement le métal fut vivement attaqué. Après avoir été renouvelés plusieurs fois, les copeaux demeurèrent enfin intacts; il restait de l'o-bromotoluène pur.

En répétant ces expériences, j'ai pris d'abord l'o- et le p-bromotoluène séparément en employant l'éther comme dissolvant, parce que LOUGUININE indique, que la réaction dans ce liquide a lieu très rapidement.

J'ai dissous 0.3556 gr. de p-bromotoluène dans de l'éther absolument sec, dans lequel j'ai introduit $\pm$ 0.5 gr. de fil de sodium, de manière que le liquide couvrait tout à fait le métal. La réaction était très calme. Le lendemain la surface du fil de sodium était fort attaquée. Le liquide fut éloigné et le sodium fut lavé à plusieurs reprises avec de l'éther absolu pour le débarrasser complètement du p-bromotoluène. Ensuite j'ai dissous le sodium dans de l'alcool en refroidissant, j'ai ajouté de l'eau, j'ai acidulé ensuite et j'ai titré les deux liquides avec de l'azotate d'argent selon VOLHARD.

La quantite de brome que je trouvais correspond à 0.3547 gr. de p-bromotoluène, de sorte que cette réaction a eu lieu quantitativement.

J'ai traité de la même façon 0.3134 gr. d'ortho-bromotoluène. Après un contact de 24 heures le sodium semblait encore complètement intact. En titrant je n'avais besoin que de 0.3 c.M^3. de solution $\frac{N}{10}$ d'$AgAzO_3$, correspondant à 0.005 gr. d'o-bromotoluène. Donc le sodium n'attaque guère ce corps.

Comme j'avais à examiner des mélanges de différents bromotoluènes en solution dans du toluène, j'ai renouvelé les expériences en employant ce dissolvant bien séché.

Les résultats obtenus étaient les mêmes:

Employé: 0.2951 gr. de p-bromotoluène.
Trouvé: 0.289 gr. de p-bromotoluène.
Employé: 0 2728 gr. d'o-bromotoluène.
Trouvé: 0.004 gr.

En solution dans du toluène aussi, le p-bromotoluène seul est transformé. Le bromure de benzyle en solution dans du toluène fut traité de la même manière avec du sodium. Il n'en fut guère attaqué.

Employé: 0.3394 gr. de bromure de benzyle.
Trouvé: 0.0025 gr.

Ainsi une méthode simple pour le dosage du p-bromotoluène semblait avoir été trouvée. Malheureusement elle était complètement inapplicable sur un mélange des trois corps. Dans ce cas les isomères sont tous les trois attaqués par le sodium, ainsi que le montrent les analyses suivantes.

I Employé: 0.4082 gr. de p-bromotoluène.
0.4113 gr. d'o-bromotoluène.
0.3288 gr. de bromure de benzyle.

Le titrage exigea 63.— c.M³. d'$AgAzO_3$ en solution $\frac{N}{10}$, ce qui concorde à 1.0773 gr. de toluènes monobromés.

II Employé: 0.2253 gr. de p-bromotoluène.
0.3595 gr. d'o-bromotoluène.
0.2983 gr. de bromure de benzyle.

Le titrage, exigeant 45.2 c.M³. de la solution d'$AgAzO_3$, indique la présence de 0.7712 gr. de C_7H_7Br.

III Employé: 0.1998 gr. de p-bromotoluène.
0.4449 gr. d'o-bromotoluène.
0.3152 gr. de bromure de benzyle.

Le titrage exigea 43.6 c.M³. de la solution d'$AgAzO_3$, d'où suit 0.7456 gr. de C_7H_7Br.

Evidemment nous avons affaire à une réaction complexe. La réaction primaire est celle du p-bromotoluène et du sodium, qui induit les réactions de l'o-bromotoluène et du bromure de benzyle avec le sodium. Selon la nomenclature de M.M. Luther et Schilow [1]) le dérivé para est l'inducteur, les deux autres isomères sont les accepteurs, le sodium est l'acteur. Je fais suivre ici quelques analyses qui prouvent encore mieux que les précédentes que sous l'influence de

---

[1]) Zeitschr. f. Ph. Ch. 47, 780.

la réaction primaire le sodium attaque aussi bien le bromure de benzyle que l'o bromotoluène. Dans les expériences suivantes les corps furent pris deux à deux. On verra que le mélange d'o-bromotoluène et de bromure de benzyle n'est pas plus attaqué que les composants, traités séparément.

Employé : 0.4155 gr. de para
0.2413 gr. d'ortho.
Trouvé : 0.5079 gr. de C_7H_7Br.
Employé : 0.3383 gr. de para.
0.2517 gr. de bromure de benzyle.
Trouvé : 0.5865 gr. de C_7H_7Br.
Employé : 0.2181 gr. d'ortho.
0.2648 gr. de bromure de benzyle.
Trouvé : 0.0051 gr. de C_7H_7Br.

J'ai examiné encore, si je pouvais me servir de cette réaction à basse température. Bien que la vitesse de la réaction fût plus petite à 0°, tous les trois isomères réagirent aveç le sodium aussi bien dans de l'éther que dans du toluène.

J'ai examiné de même, si les bromotoluènes se comportent différemment envers du méthylate de sodium, mais aucun des deux ne fut attaqué, quand je les ai fait bouillir avec une solution concentrée de ce corps.

Dans le manuel de M. Beilstein on trouve que l'o-bromotoluène, contenant un peu de para, peut être purifié par distillation de sa solution alcoolique, parce que ce dernier isomère passerait en premier lieu avec les vapeurs de l'alcool. Il me semblait que sur cette propriété on pourrait baser une méthode de dosage, sinon de séparation de ces deux isomères; pour cela il fallait que l'isomère ortho fût peu volatil en comparaison du dérivé para. Je trouvais au contraire, que les deux isomères étaient également volatils avec les vapeurs de l'alcool, ce qui suit de la détermination, à l'aide d'une balance de Westphal, du p. sp. des distillats, obtenus en distillant des solutions alcooliques de para et d'ortho-bromotoluène de concentration égale. Le p. sp. de l'alcool pur était de 0.817, à 15°, celui des distillats, obtenus par

distillation de la solution tant de l'ortho que du parabromotoluène, était de 0.828 à cette même température.

Comme je n'ai pas réussi à séparer ou à déterminer les deux isomères par voie chimique, j'ai eu recours à une méthode physique. Dans ce cas il était nécessaire d'éloigner d'abord le bromure de benzyle et l'excès du toluène, dont je me suis toujours servi en bromurant.

Pour ce qui concerne le toluène, j'ai examiné s'il était possible de l'évaporer sans changer la constitution du mélange d'o- et de p-bromotoluène. Pour cette distillation je me suis servi de l'appareil que représente la fig. 1. Le vase cylindrique, dans lequel on introduit le mélange, est entouré d'un autre vase en verre (emprunté à l'appareil Beckmann), dans lequel on fait bouillir de l'alcool amylique. De cette manière toute la colonne, se composant de liquide et de vapeur, est maintenue à la température d'ébullition, tandis qu'un surchauffage vers la fin de la distillation peut être

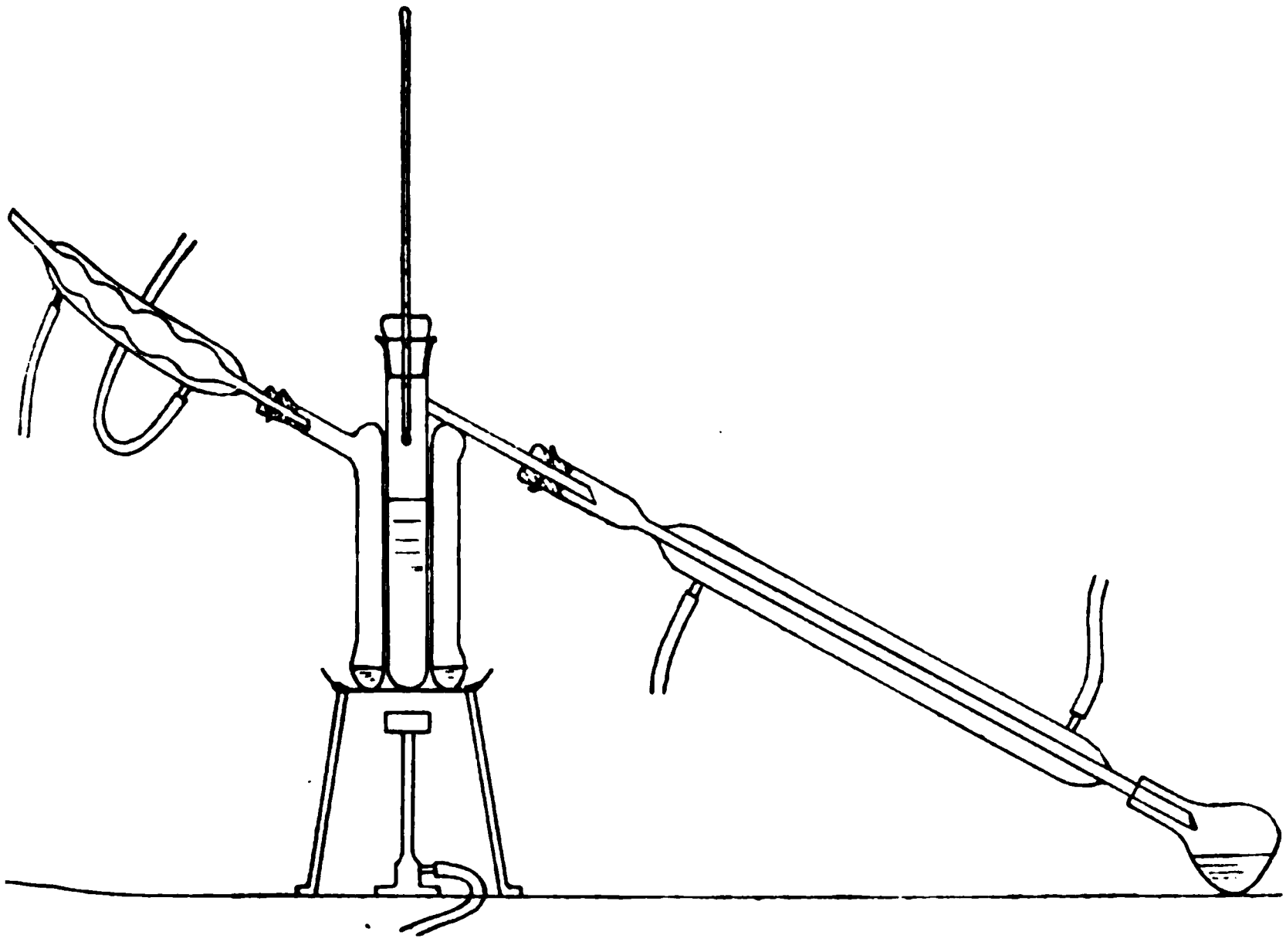


Fig. 1.

évité. La température monte pendant la distillation de 110° jusqu'à 115° pour s'abaisser enfin vers 110°, quand la plus grande partie du toluène est distillée.

J'ai dissous 4 gr. de p-bromotoluène dans 40 c.M³. de toluène d'un p. sp. de 0.870 à 16°; le p. sp. de la solution était de 0.904 à 16°. Le p. sp. des 10 c.M³. de toluène, qui distillaient les premiers, était de 0.872 à 16°, celui des portions suivantes, également de 10 c M³., était le même. Le p. sp. de toluène, distillé de la manière décrite sur de l'o-bromotoluène, était de même de 0.872 à 16°. Les deux isomères sont donc tous les deux peu volatils avec les vapuers de toluène.

Ensuite j'ai dissous un mélange d'ortho- et de parabromotoluène, fondant à + 0.3°, dans 50 c.M³. de toluène. Dans l'appareil, décrit plus haut, le toluène fut presque entièrement chassé par distillation. Le liquide, obtenu de cette manière, fut débarrassé des restes de toluène en le chauffant dans le vide pendant une heure à 70° (thermomètre dans le bain). Le mélange, débarrassé ainsi de son toluène, fut ensuite distillé dans le vide. Le point de solidification fut trouvé à + 0°.5; il s'ensuit, en premier lieu, qu'en agissant ainsi le toluène peut être complètement éloigné du mélange, et en second lieu, que par ce traitement la constitution n'en est pas modifiée. On verra la même chose plus tard, lorsqu'il s'agira de l'examen de mélanges artificiels.

Il est donc possible d'éloigner le toluène du mélange selon la méthode que je viens de décrire. Pour arriver à ce but pour le bromure de benzyle, j'ai tâché de le transformer avec de l'ammoniaque alcoolique en benzylamine, et d'éloigner ensuite ce corps avec de l'acide dilué. La transformation au moyen d'ammoniaque alcoolique a lieu quantitativement, bien qu'avec lenteur. Le bromure de benzyle se laisse cependant plus facilement éloigner au moyen de diméthylaniline. Il forme avec ce corps un produit d'addition cristallisé. Comme le toluène a une influence ralentissante sur cette réaction, on fait bien de l'éloigner auparavant pour

la plus grande partie par distillation. Après l'addition de diméthylaniline on chauffe peu à peu jusqu'à ce qu'un trouble commence à se manifester. Bientôt, en refroidissant, la masse se solidifie par la formation de bromure de diméthylbenzylaniline.

La diméthylaniline de DE HAEN, dont je me suis servi, avait été distillée auparavant dans le vide. Elle distilla constamment à 108° sous une pression de 50 m.M. et elle était presque incolore.

J'ai mélangé 0.5013 gr. de bromure de benzyle avec environ 0.5 gr. d'ortho- et autant de para-bromotoluène, et avec 1.5 c.M³. de toluène. J'ai ajouté 1.5 c.M³. de diméthylaniline et j'ai chauffé le mélange jusqu'à ce qu'il se troublât. Après plusieurs jours de repos j'ai décanté le liquide, et j'ai lavé les cristaux à plusieurs reprises avec de l'éther, dans lequel ils sont insolubles. Enfin je les ai dissous dans de l'acide azotique dilué et j'ai ensuite titré le brome selon VOLHARD; j'ai trouvé 0.504 gr. de bromure de benzyle, d'où il suit que ce corps se combine complètement avec la diméthylaniline.

J'ai épuisé à plusieurs reprises le liquide décanté, auquel on avait ajouté auparavant l'extrait éthérique, d'abord avec de l'acide azotique très dilué et ensuite avec de l'eau; puis l'éther fut chassé. Le liquide qui restait, à savoir le mélange d'ortho et de para, n'avait plus l'odeur piquante du bromure de benzyle et ne se troublait pas par l'addition d'$AgAzO_3$ en solution alcoolique. Enfin j'ai éloigné les restes des différents dissolvants, l'eau et l'éther, par une distillation dans le vide. J'ai obtenu un liquide qui ne se compose que d'o- et de p-bromotoluène.

Pour avoir une connaissance complète du produit de la bromuration du toluène, il fallait encore déterminer la constitution de ce liquide par voie physique. Il est évident que l'on devait se servir des points de solidification, ou des poids spécifiques. J'ai choisi la détermination des p. d. s., parce que les p. sp. ne diffèrent que peu (la différence est de de 0.018 à 64°). Plus tard je me suis servi quelques fois

de la détermination des p. sp. pour constater l'absence d'autres corps (de produits polybromés).

Les p. d. s. de l'ortho- et du parabromotoluène diffèrent de 50°, de sorte que la constitution des mélanges peut être déterminée d'une manière très exacte au moyen de la courbe des p. d. s. J'ai déterminé cette courbe à l'aide de l'appareil de Roozeboom [1]). J'ai refroidi pour les températures de 0° à —10° au moyen d'un mélange de glace et de sel marin, pour les températures plus basses au moyen d'un mélange d'alcool et de neige carbonique, en me servant d'un verre à vacuum de Weinhold. En introduisant par petites quantités cette neige dans l'alcool, j'ai purégler aisément la température du bain. Pour les températures au-dessus de —5° je me suis servi d'un thermomètre à mercure, indiquant des dixièmes de degrés, pour les températures basses d'un thermomètre à toluène, contrôlé par la „Technische Reichsanstalt". Bien qu'il n'eût qu'une division en degrés, il était aisé d'estimer les dixièmes au moyen de la loupe, parce que ces degrés avaient 2 m.M. de long. La température du bain fut tenue à deux ou trois degrés au-dessous du p. d. s. La température marquée par le thermomètre, plongé dans le corps dont on voulait déterminer le p. d. s., fut notée, d'abord chaque minute et ensuite, pendant le temps que la masse se solidifiait, chaque demi-minute.

J'ai déterminé plusieurs fois de suite le p. d. s. et indiqué comme p. d. s. la valeur moyenne des chiffres trouvés, qui ne différaient que peu. Ainsi j'ai trouvé comme p. d. s. du p-bromotoluène pur + 26°.7. Les p. d. s. pouvaient être aisément déterminés. Il paraît que les bromotoluènes ont une chaleur de fusion assez grande. Après que la température fut tombée de 1° à $1^1/_2$° au-dessous du p. d. s., elle monta rapidement lorsqu'on agita le liquide. Le point le plus élevé, qui pouvait être maintenu pendant quelques minutes, fut noté comme p. d. s. Seulement quand on

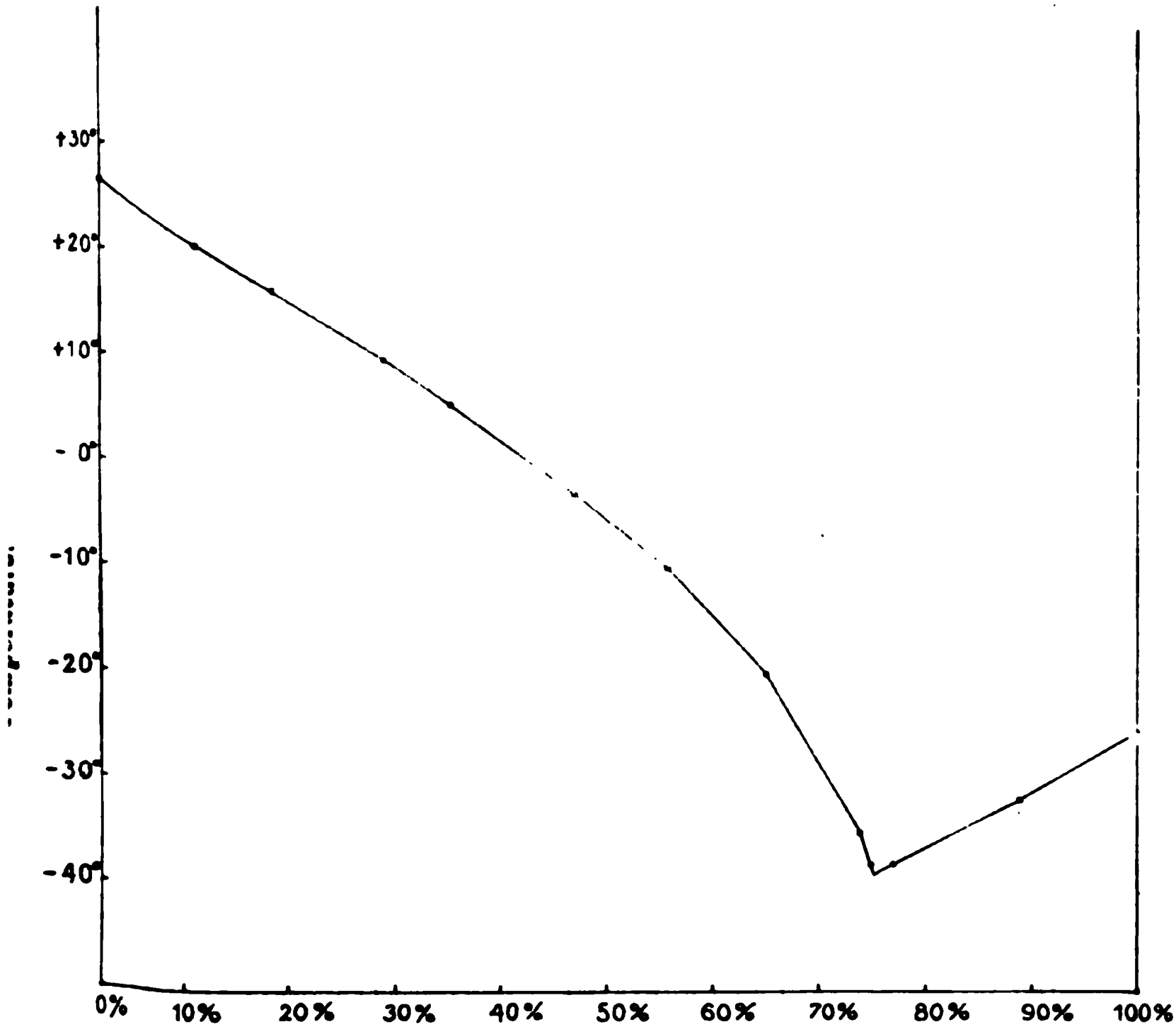
---

[1]) Ph. Ch. 30, p. 431.

approche du point eutectique il est difficile de déterminer précisément les p. d. s., et on trouve par conséquent des valeurs différant d'un demi-degré. Donc, lorsqu'il s'agit de déterminer la constitution d'un mélange, dont le p. d. s. est situé auprès de ce point, on fait bien d'ajouter une quantité déterminée de la combinaison para.

Voici les p. d. s., trouvés.

% d'ortho.	P. d. s.	% d'ortho.	P. d. s.
0.—	+ 26°.7	65.1	— 19°.8
11.1	20°.7	73.7	— 34°.9
18.7	16°.3	74.3	— 35°.3
29.1	9°.7	75.3	— 38°.2
35.5	5°.5	76.8	— 38°.3
47.0	— 2°.7	88.8	— 32°.—
55.7	— 9°.7	100.0	— 25°.75



Pourcents d'ortho-bromotoluène.

Fig. 2.

Le point eutectique de ces mélanges est donc situé près de $-38°.3$; la constitution du mélange est alors de 76 % d'ortho et de 24 % de para. La représentation graphique montre une courbe très régulière.

Plus tard je trouvais, que les mélanges d'ortho et de para examinés contenaient tous de 35 % jusqu'à 47 % d'ortho. Les p. d. s. de ces mélanges diffèrent de $8°.2$; il s'ensuit qu'entre ces limites une augmentation de 1.4 % d'ortho cause une dépression d'un degré. Comme le p. d. s. peut être déterminé à $0°.1$ ou $0°.2$ près, il s'en suit que la constitution du mélange peut être déterminée à 0.2 % près.

Examen de mélanges artificiels.

Avant de déterminer la constitution des produits de la bromuration, j'ai examiné des mélanges artificiels, ressemblant autant que possible à ceux que j'aurais à examiner plus tard. Dans ce but j'ai dissout dans 50 c.M^3. de toluène des quantités déterminées d'o- et de p-bromotoluène, ainsi que de bromure de benzyle. Puis j'ai ajouté dans l'obscurité un peu de brome (puisque dans la lumière le brome réagit immédiatement sur le toluène, il fallait ajouter l'halogène dans l'obscurité). Une petite portion de ce mélange fut versée tout de suite dans un ballon contenant une solution d'iodure de potassium, dont le poids était connu, et le reste dans un matras contenant une solution de thiosulfate, pesée aussi auparavant. Après que, par agitation, le brome eût disparu dans les deux matras, je quittai la chambre noire et je pesai de nouveau les appareils. Je savais maintenant quelle partie du liquide avait été versée dans l'iodure, tandis qu'en même temps le poids de toute la quantité en découlait. L'iode mis en liberté fut titré avec du thiosulfate. Ensuite ce même liquide fut titré avec une solution $\frac{N}{10}$ de soude caustique pour savoir, si dans l'obscurité le brome n'avait pas déjà attaqué le

toluène pendant ce court contact. Comme la formation d'acide bromhydrique ne pouvait être constatée, la réaction n'avait pas eu lieu.

La partie du liquide, dans laquelle le bromure de benzyle allait être dosé, fut séparée de la couche aqueuse; la couche toluénique fut lavée à quelques reprises avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que cette eau ne donnât plus de réaction avec de l'azotate d'argent. Ensuite une quantité déterminée de solution $\frac{N}{10}$ d'$AgAzO_3$ fut ajoutée, et une quantité d'alcool suffisante pour faire disparaître les deux couches. Après 24 heures l'excès d'$AgAzO_3$ fut titré selon Volhard. Quelques c.M³. d'$AgAzO_3$ furent alors de nouveau ajoutés. Après 24 heures l'$AgAzO_3$ fut titré pour voir si la réaction était finie. Plus tard, en examinant les produits de la bromuration, j'ai toujours dosé le bromure de benzyle dans deux portions, qui devaient donner des résultats concordants. De cette manière le bromure de benzyle peut donc être dosé.

Dans mes expériences où il s'agissait de la bromuration, l'acide bromhydrique qui se formait fut recueilli dans des flacons laveurs et titré ensuite. De cette manière je trouvai la quantité totale des corps bromés, parce qu'à chaque molécule de HBr correspond une molécule de produit monobromé : $C_7H_8 + Br_2 = C_7H_7Br + HBr$. Enfin, par la détermination du p. d. s., le rapport de l'o- et du p-bromotoluène fut trouvé, de sorte que la composition était alors complètement connue. Avant de pouvoir déterminer le p. d. s., la portion principale de la solution toluénique, qui avait été versée dans du thiosulfate, devait être soumise aux opérations suivantes. Elle fut séparée de la couche aqueuse, et épuisée quelques fois avec de l'eau pure. Alors le toluène fut chassé à l'aide de l'appareil de la fig. 1. Comme il a été démontré plus haut, le rapport entre l'ortho et le para n'est pas modifié par cette opération. Lorsque le toluène avait été éloigné ainsi pour la plus grande partie, le résidu

fut mélangé avec un volume égal de diméthylaniline, puis chauffé jusqu'à l'apparition d'un trouble, et enfin mis dans la chambre noire pendant 5 ou 6 jours. Le bromure de benzyle s'était alors complètement combiné à la base. Le liquide fut ensuite décanté à travers un tampon de ouate, et les cristaux furent lavés à quelques reprises avec de l'éther sec pour les débarrasser entièrement d'o- et de p-bromotoluène. Les liquides, après avoir été réunis, furent épuisés au moyen d'acide azotique très dilué pour éloigner l'excès de diméthylaniline, puis lavés plusieurs fois avec de l'eau jusqu'à neutralisation de la lessive; ensuite l'éther fut chassé. Le mélange d'o- et de p-bromotoluène qui reste, fut débarrassé des dernières traces de toluène, d'eau et d'éther en le chauffant dans le vide pendant quelque temps dans un bain d'air à 70°. Ensuite il fut distillé dans le vide et recueilli dans le tube, dans lequel le p. d. s. peut être déterminé tout de suite de la manière, décrite plus haut. De cette façon j'ai trouvé avec une précision très satisfaisante la constitution de ces mélanges, comme le prouvent les analyses suivantes.

I Employé: 6.0360 gr. de p-bromotoluène.
2.2936 gr. d'o-bromotoluène.
2.1147 gr. de bromure de benzyle.
Ajouté: ± 50 c.M³. de toluène et dans l'obscurité un peu de brome.
Versé dans une solution d'iodure de potassium: 9.29 gr.
" " " " de thiosulfate: 43.25 gr.
Titrage d'acide bromhydrique: absent.

Après lavage le bromure de benzyle fut titré avec de l'$AgAzO_3$ en solution alcoolique diluée: on ajouta à la quantité la plus petite 35 c.M³. d'une solution $\frac{N}{10}$ d'$AgAzO_3$. Après 24 heures, on titra avec 13.4 c.M³. d'une solution $\frac{N}{10}$ de rhodanate d'ammonium.

Disparu: 21.6 c.M³., correspondant à 2.16×171 m.g. = 369.4 m.g. de bromure de benzyle.

Après lavage et distillation du toluène etc., le p. d. s. du mélange d'o- et de p-bromotoluène fut trouvé à + 10°.6, ce qui correspond à une composition de 27.7 % d'ortho et de 72.3 % de para, tandis que ces corps avaient été mêlés dans un rapport de 27.5 % à 72.5 %.

	Trouvé	Employé
p-Bromotoluène:	57.8 %	57.8 %
o Bromotoluène:	22.2 %	22.— %
Bromure de benzyle:	20.— %	20.2 %

II. Employé: 5.0667 gr. de para.
1.7174 gr. de d'ortho.
1.3540 gr. de bromure de benzyle.

Ajouté: 50 c M³. de toluène et un peu de brome.

Trouvé, par titrage d'une portion connue, 150 m.g. de bromure de benzyle, tandis qu'en réalité il y en avait 153 m.g. Trouvé comme p. d. s. du mélange d'o- et de para: + 12°.1, correspondant à une composition de 25.2 % d'ortho et 74.8 % de para, tandis que ces corps avaient été réunis dans le rapport de 25.3 à 74.7.

	Trouvé	Employé.
p-bromotoluène:	62.6 %	62.3 %.
o-bromotoluène:	21.1 %	21.1 %.
Bromure de benzyle:	16.3 %	16.6 %.

D'après ces analyses il est évident que la méthode, dont je me suis servi, donne des résultats très satisfaisants. Le bromure de benzyle peut être dosé dans les limites d'un demi pourcent, tandis que le p. d. s. du mélange nous donne le rapport du para et de l'ortho avec une précision d'environ 0.3 %.

CHAPITRE IV.

La bromuration

Après avoir trouvé la méthode de dosage des trois dérivés monobromés du toluène, j'ai passé aux recherches que je m'étais proposé de faire, savoir la bromuration du toluène sous différentes circonstances. J'ai examiné ce qui se forme

1° dans l'obscurité et à différentes températures;
2° dans l'obscurité en présence de quelques trai teurs de brome;
3° sous l'influence de la lumière à différentes températ
4° sous l'influence de la lumière en présence de porteurs.

La bromuration fut exécutée dans un ballon d'un tenu d'environ 250 c.M³., bouché à l'émeri. Le bot faisait corps avec un tube, dont la partie inférieure geait jusqu'au fond du matras, tandis que la supérieure était capillaire et scellée à la lampe. Le m était combiné à un réfrigérant ascendant et à des fl laveurs, comme l'indique la figure 3. Dans les deux miers flacons se trouvait de l'eau, le troisième, qui

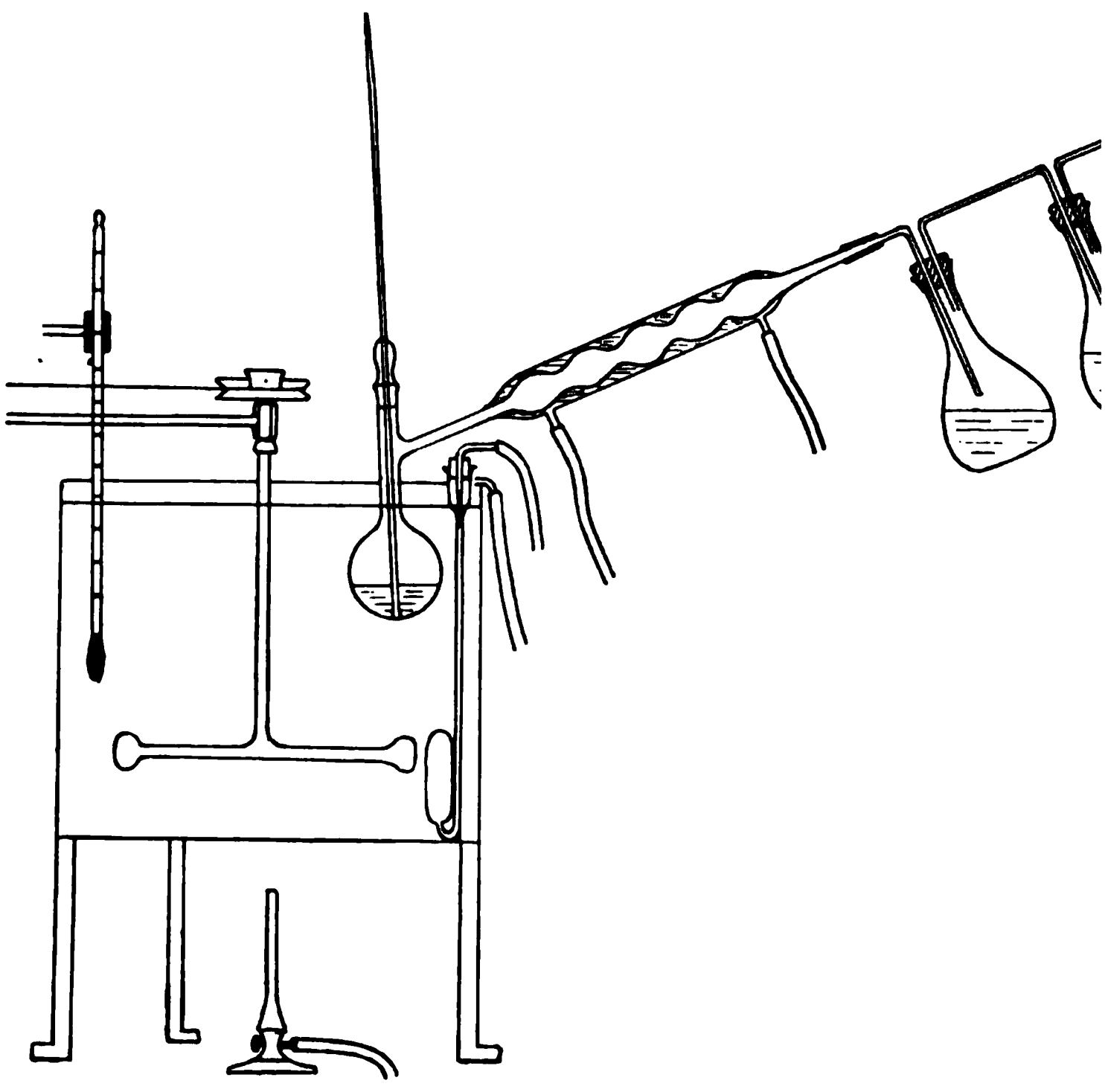


Fig. 3.

le plus éloigné du réfrigérant, contenait environ 15 c.M³. de potasse caustique $\frac{N}{10}$.

Le ballon, dans lequel la bromuration allait avoir lieu, était placé dans un bain maintenu à une température constante au moyen d'un régulateur à toluène; à des températures élevées l'eau fut couverte d'une couche d'huile de paraffine pour diminuer l'évaporation. A 100° je me suis servi d'une solution concentrée de chlorure de calcium au lieu d'eau, et d'un thermo-régulateur à xylène. Pour chauffer j'ai employé des flammes incolores, entourées de tubes en amiante pour écarter toute lumière. Dans le cas où j'avais besoin d'un peu de lumière, j'ai employé une petite flamme entourée d'un verre rouge.

J'ai introduit chaque fois 50 c.M³. de toluène dans le ballon; et aussitôt que sa température était devenue celle du bain j'ai ajouté rapidement et dans l'obscurité 3 c.M³. de brome, en prenant soin de fermer immédiatement l'appareil et en couvrant le bouchon d'une couche de collodium. A 25° le brome n'avait pas encore disparu après une semaine; à 50° cependant il disparut avant trois jours, bien que le liquide conservât toujours une couleur jaunâtre, causée par les dernières traces de brome, qui disparaissent très lentement. L'acide bromhydrique formé par la réaction est absorbé totalement dans les flacons laveurs.

Après refroidissement du mélange dans le ballon, on abaissa le tube de verre dans le troisième flacon laveur sous le niveau du liquide, on cassa la pointe capillaire du tube vertical et l'on fit passer un courant d'air par l'appareil au moyen d'une trompe. Après que le courant eût passé pendant 4 ou 5 heures à travers le liquide, le toluène ne contenait encore que des traces d'acide. J'ai supposé que par cette opération la composition du mélange ne change pas, ce qui est très vraisemblable, après ce qui a été dit dans le chapitre précédent. Ensuite l'appareil fut démonté, et si le mélange, formé par la réaction, était

LIBRARY

encore coloré par le brome, il fut versé dans une solution d'iodure de potassium, et traité ensuite de la manière décrite plus haut.

Les solutions d'acide bromhydrique furent réunies et pesées; une portion fut titrée. La lessive dans le dernier flacon fut titrée à l'aide d'une solution d'acide oxalique; dans la plupart des cas elle n'avait été neutralisée que pour les deux tiers au plus. La détermination de l'HBr nous indique la quantité totale des produits monobromés; le titrage avec de l'azotate d'argent nous donne la quantité du bromure de benzyle, le p. d. s. du mélange d'o- et de p-bromotoluène enfin nous donne le rapport dans lequel ces isomères ont été formés. Le produit de la bromuration est donc exactement connu, tandis que la détermination du p. sp. du mélange d'o- et de para nous peut renseigner sur la formation de corps polybromés.

Bromuration dans l'obscurité sans transporteur de brome.

Employé: 50 c.M³. de toluène.
3 c.M³. de brome.
(env. 8 mol. de toluène sur 1 mol. de brome.)

	N°.	Bromure de benzyle.	Valeur moyenne.	P. d. s.	P. d. s. en moyenne.
T = 25°	1	10.5 %		+ 2°.8	
	2	11.3 „	10.6 %	+ 2°.1	+ 2°.5
	3	10.2 „		+ 2°.4	
	4	10.5 „		+ 2°.8	
T = 50°	1	44.2 „		+ 0°.8	
	2	43.6 „	43.7 %	+ 0°.7	+ 1°.0
	3	—		+ 1°.0	
	4	43.4 „		+ 1°.5	
T = 75°	1	87.2 „		— 1°.3	
	2	85.0 „	86.3 %	—	— 1°.5
	3	86.8 „		— 1°.8	
T = 100°	1	102.5 „	100 %		
	2	98.0 „			

T.	Composition du produit de la bromuration ortho	para	bromure de benzyle	Composition du mélange d'ortho	et de para
25°	35.5	53.9	10.6	39.7	60.3
50°	23.5	32.8	43.7	41.8	58.2
75°	6.2	7.5	86.3	45.3	54.7
100°	—	—	100.0	—	

Il paraît donc qu'en bromurant dans l'obscurité sans addition d'un transporteur, la teneur en bromure de benzyle augmente à mesure que la température s'élève. Cette augmentation est de 33 % pour une élévation de température de 25° à 50°, donc de 1.33 % par degré, tandis qu'elle est de 43 % environ, quand la température s'élève de 50° à 75°, donc en moyenne de 1.72 % par degré. L'augmentation est donc un peu plus grande à des températures élevées qu'à des températures plus basses. Si une extrapolation est permise, on trouverait qu'à des températures au-dessous de 17° il ne se forme pas de bromure de benzyle dans l'obscurité, tandis qu'au-dessus de 83°, c'est ce produit qui se forme à l'exclusion des autres. Il va sans dire que les expériences doivent encore confirmer ces hypothèses.

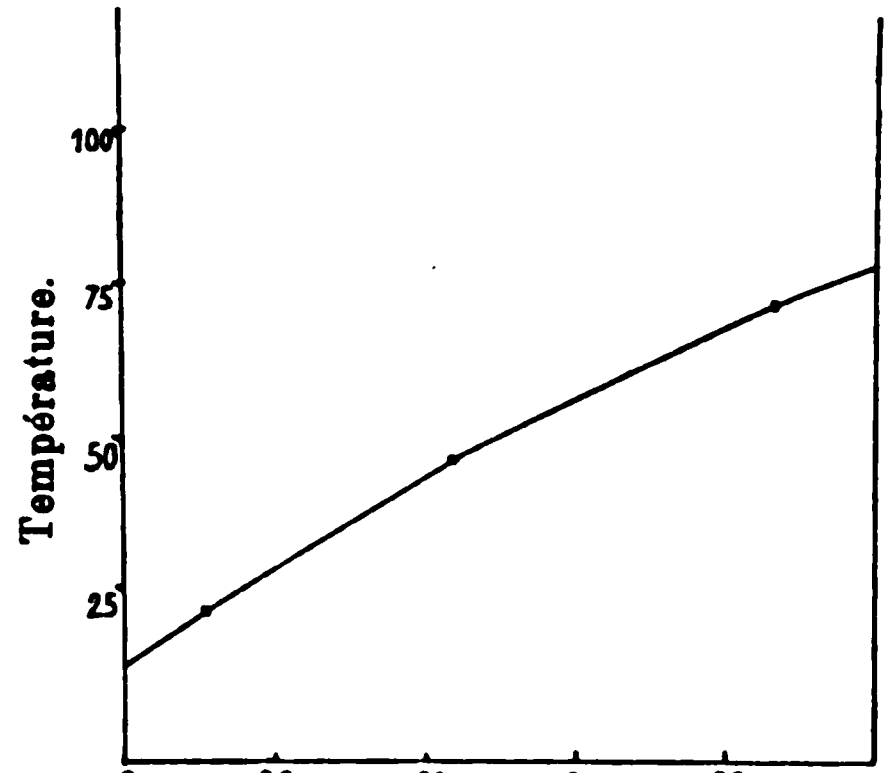


Fig. 4.

Le produit de la bromuration contient plus de para que d'ortho-bromotoluène. Le rapport entre ces corps change peu, mais pourtant d'une manière sensible avec la température; par une élévation de la température de 50° la teneur en corps ortho augmente de 5 %.

Le p. sp. du mélange d'ortho- et de para-bromotoluène, obtenu par bromuration du toluène à 25°, se trouvait être de 1.3598 à 64°.6, tandis que par la détermination du p. d. s. on calcule un p. sp. de 1.3598 à 64°. Par conséquent le mélange ne contenait pas de corps bibromés, ou du moins leur quantité était excessivement petite; les p. sp. de ces derniers corps étant beaucoup plus grands que ceux des combinaisons monobromées, une teneur très petite en produits bibromés causerait déjà une augmentation considérable du p. sp. du mélange. Le p. sp. des dibromotoluènes est en moyenne 1.812 à $^{20°}/_{4°}$, celui de l'o-bromotoluène est 1.422 à cette même température (Seubert, Ber. 22, p. 2520). Une addition d'un pourcent de dibromotoluène à ce dernier corps fait donc augmenter le p. sp. à cette température de 0.004 environ. Si l'on suppose que la différence des p. sp. de mono- et de dibromotoluène à 64° est à peu près la même qu'à 20°, il résulterait du p. sp. du mélange mentionné plus haut, qui est de 0.0006 plus grand que la valeur calculée du poids spéc., que ce mélange pourrait contenir $^{1}/_{7}$ % d'un dibromotoluène au plus. La présence d'un peu du corps méta ne se manifeste pas de cette manière, parce que son p. sp se trouve entre les p. sp. des deux autres isomères (voir Feitler, Zeitschr. f. Phys. Chem. 4, p. 66).

Le toluène, obtenu de la p-toluidine purifiée par cristallisation, fut bromé à 50°. Le produit de la réaction était identique, si l'on néglige les fautes de l'analyse, à celui qu'on obtient à cette température par la bromuration d'un toluène, purifié seulement par fractionnement.

Il contenait 43.9 % de bromure de benzyle, tandis que le mélange d'ortho et de para se solidifiait à 1°.7, de sorte que sa composition était· 22.9 % d'ortho, 33.2 % de para, 43.9 % de bromure de benzyle. La pureté du toluène, dont je me suis servi d'ordinaire pour mes expériences, était donc satisfaisante.

Bromuration dans l'obscurité avec le bromure d'antimoine comme transporteur.

Le bromure d'antimoine de DE HAEN, dont je me suis servi, était une préparation se composant de cristaux blancs, brillants; je trouvai par titrage avec de l'azotate d'argent, qu'il était complètement pur. Il se dissout facilement dans du toluène. Les mélanges obtenus par la bromuration furent dosés comme il a été indiqué ci-dessus; le bromure d'antimoine fut titré en même temps que le bromure de benzyle avec de l'azotate d'argent. Pour calculer la teneur en bromure de benzyle le nombre de c.M^3. exigé par le bromure d'antimoine fut soustrait du chiffre total. J'ai éloigné ce transporteur de la portion principale du produit de la bromuration en agitant avec de l'eau; l'oxybromure qui s'était déposé fut éloigné en filtrant. Pour plus de clarté je fais suivre ici le calcul d'une analyse. La température pendant la bromuration était toujours de 50°, tandis que la lumière était exclue.

Employé: 50 c.M^3. de toluène, 3 c.M^3. de brome. Dissous dans le toluène 722 m.g. de bromure d'antimoine. Après 3 jours le brome avait disparu. Le produit de la réaction fut introduit dans un ballon et pesé, après que l'acide bromhydrique avait été transporté dans le flacon laveur au moyen d'un courant d'air. Poids du produit total: 62.82 gr. J'en ai pris trois portions, à savoir de 4.52 gr., de 4.09 gr. et de 4.43 gr.

A la première portion j'ai ajouté 22.6 c.M^3. d'azotate d'argent en solution $\frac{N}{10}$, et tant d'alcool qu'il en fallait pour rendre le liquide homogène. Le lendemain je l'ai titré d'après VOLHARD avec du rhodanate d'ammonium en solution $\frac{N}{10}$, dont il exigea 7.65 c.c.

Ajouté à la deuxième portion: 25.35 c.M^3. d'$AgAzO_3$.
Titré avec 11.55 c.M.^{3} d'AmCAzS.

Le titrage du bromure de benzyle, du bromure d'antimoine et de l'acide bromhydrique qui n'avait pas distillé exigeait donc:

d'après le premier titrage $\frac{62.82}{4.52} \times 14.95 = 207.8$ c.M³. de solution $\frac{N}{10}$ d'$AgAzO_3$, d'après le deuxième 211.9 c.M³. En moyenne: 209.85 c.M³.

(D'ordinaire la concordance était bien meilleure).

La troisième portion fut agitée avec de l'eau et titrée avec de l'alcali caustique en solution $\frac{N}{10}$. Le titrage exigea 4.15 c.M³.; la quantité totale aurait donc exigée 58.85 c.M³. de cette solution ou 58.27 c.M³. d'une solution $\frac{N}{10}$. Dans le vase, dans lequel la réaction avait eu lieu, se trouvait encore un peu d'une matière solide, vraisemblablement un peu d'oxybromure, après que le produit de la réaction en eut été éloigné. Le brome qu'elle contenait exigea 3.65 c.M³. d'$AgAzO_3$, de sorte que le mélange de $SbBr_3$ et de HBr exige 58.27 + 3.65 = 61.9 c.M³. Comme 722 m.g. de $SbBr_3$ exigent 60.2 c.M.³ d'$AgAzO_3$ ou de KOH en solution $\frac{N}{10}$, il s'ensuit que l'acide bromhydrique dans le toluène en exige 1.7 c.M³.

Le bromure de benzyle correspond donc à 209.85 — 58.27 = **151.6** c.c. d'$AgAzO_3$ en solution $\frac{N}{10}$.

La solution de l'acide bromhydrique dans les flacons laveurs pesait 371.3 gr. Deux portions en furent prises et titrées. La première, pesant 13.13 gr., exigea 19.2 c.M³. d'alcali en solution $\frac{N}{10.1}$, la deuxième d'un poids de 12.27 gr. en exigea 17.95 c.M³. Pour la quantité entière on trouve donc: d'après la première détermination 542.95 c.M³.; d'après la deuxième 543.2 c.M³.; en moyenne 543.1 c.M³. d'alcali en solution $\frac{N}{10.1}$ ou 537.7 c.M³. en solution $\frac{N}{10}$.

J'avais introduit dans le dernier flacon laveur 15 c.c. d'alcali; la réaction finie, je l'ai titré avec une solution $\frac{N}{10}$ d'acide oxalique, dont il exigea 11.3 c.M³., de sorte que 3.55 c.M³. avaient été neutralisés par l'acide bromhydrique. En totalité il s'était donc formé une quantité de HBr correspondant avec $537.7 + 3.55 + 1.7 = 542.95$ c.M³. d'alcali en solution $\frac{N}{10}$. La teneur en bromure de benzyle du mélange est donc de $\frac{151.6}{542.95} \times 100 = 27.9\,\%$.

Après que le bromure d'antimoine, le toluène et le bromure de benzyle avaient été éloignés de la manière décrite plus haut, le p. d. s. du mélange résultant d'ortho et de para se trouva être de + 3°.1, d'où il résulte qu'il devait se composer de 38.9% du premier et 61.1 % du second corps. La composition complète du produit de la bromuration est donc: 28 0 % d'ortho, 44.1 % de para, 27.9 % de bromure de benzyle.

Voici un tableau synoptique de la composition du produit de la bromuration en augmentant de plus en plus la quantité de bromure d'antimoine, et en travaillant dans l'obscurité.

Employé: 50 c.M³. de toluène.
3 c.M³. de brome. T. = 50°.

$SbBr_3$ en m.g.	Mol. de $SbBr_3$ sur 1 mol. de Br_2.	P. d. s. du mélange d'o- et de p-.	Composition du mélange d'o- et de p-.		Composition du produit de la bromuration ortho	para	bromure de benzyle.
0	0	+ 1°.—	41.8	58.2	23.5	32.8	43.7
36	0.0017	+ 2°.2	40.1	59.9	22.4	33.4	44.2
180	0.0084	+ 3°.1	38.9	61.1	24.0	37.8	38.2
352	0.016	+ 3°.5	38.3	61.7	26.0	42.0	32.0
722	0.034	+ 3°.1	38.9	61.1	28.0	44.1	27.9
1900	0.089	—	—	—	81.3		18.7

Il est donc évident que le bromure d'antimoine favorise l'entrée du brome dans le noyau benzénique; seulement son influence n'est pas très grande. Une addition de 36 m.g. ne change pas sensiblement la composition du produit de

la bromuration ; par l'addition de 0.0084 mol. de SbS_3 de Br_2 cependant, la teneur en bromure de benzyle de 6 % plus petite que celle qui est obtenue sans de transporteur, par l'addition de la quantité de bromure de 12 %. Par l'addition d'une quantité qu

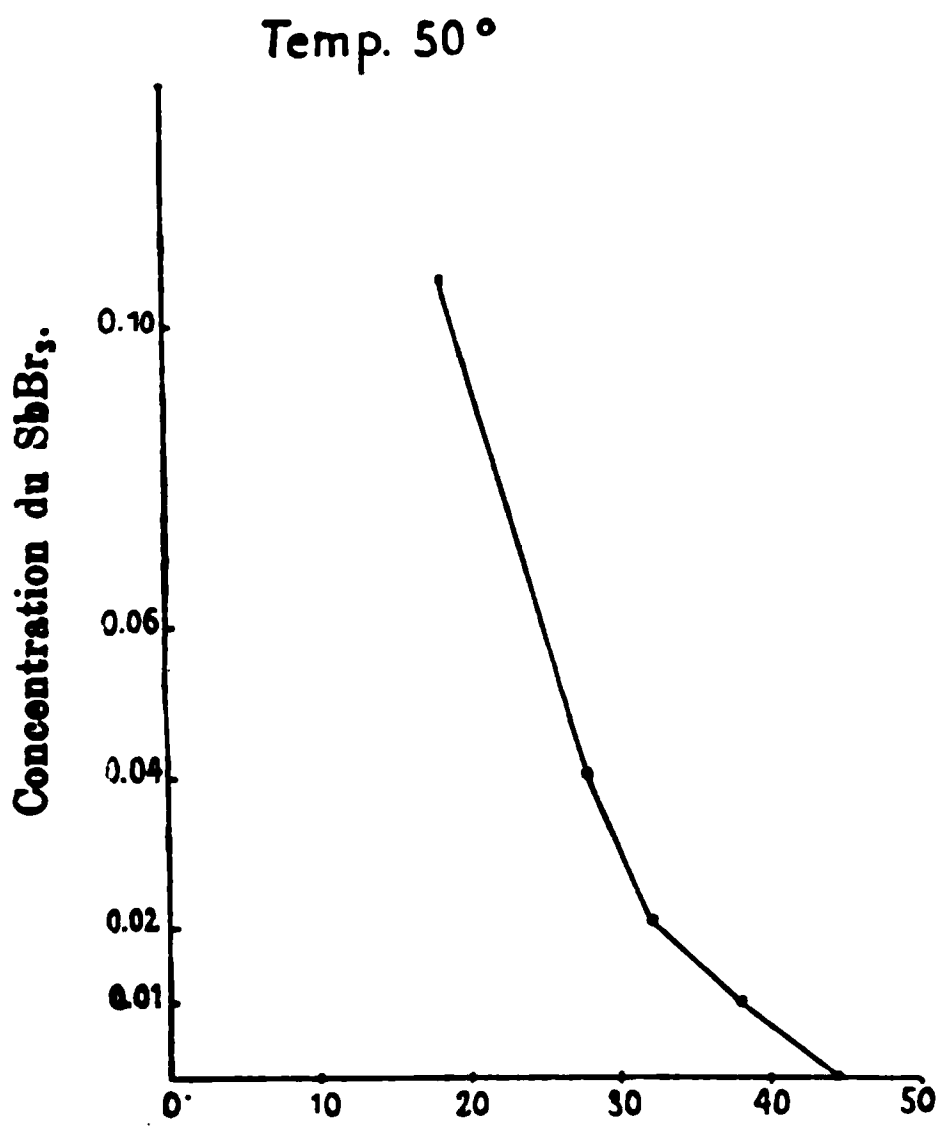


Fig. 5.

la teneur
mure de
est seulen
4 % plus p
celle qui est
par l'addi
la portion
tandis qu'u
tité de 19
n'exerce qu
ble influen
quantité de
La teneur
mure de
diminue de
la concentr
bromure
moine, bi
n'y ait

rapport constant entre cette diminution et la conce
Le rapport, dans lequel se forment l'ortho- et
bromotoluène, change très peu par l'addition de
d'antimoine en faveur du dernier corps.

En outre j'ai fait quelques expériences à une tem
de 100° et dans l'obscurité. J'ai trouvé que 36 m.g. de
n'exercent point d'influence, tandis qu'après l'add
360 m.g. le produit de la bromuration contenait se
73 % de bromure de benzyle, de sorte que pou
concentration du transporteur la quantité du
nommé, qui se forme, diminue davantage
qu'à 50°.

Employé: 50 c.M³. de toluène. T. = 100°.
3 c.M³. de brome.

$SbBr_3$ en m.g.	Bromure de benzyle.
0	100 %
36	100 „
360	73 „

Bromuration dans l'obscurité en présence de bromure d'aluminium.

On sait que le bromure d'aluminium est un transporteur excellent. Aussi sa grande influence saute aux yeux dans la bromuration du toluène.

Je me suis servi de poudre d'aluminium qui se transforme immédiatement en bromure par l'addition de brome. J'ai attendu un certain temps (1 ½ ou 2 jours) pour être sûr que tout le brome avait disparu.

La température était toujours de 50°.

Pour commencer j'ai ajouté 27 m.g. de poudre d'aluminium à 3 cM³. de brome et 50 cM³. de toluène; dans ces circonstances aucune trace de bromure de benzyle ne se forme; on obtient un mélange d'o- et de p-bromotoluène avec un p. d. s. de — 4°.5, ce qui correspond à la composition: 49.2 % d'ortho et 50.8 % de para. J'ai éloigné le bromure d'aluminium en agitant avec de l'eau et en filtrant le peu d'oxyde qui se dépose par suite de cette opération.

Ensuite j'ai fait une expérience avec 2.7 m.g. d'aluminium sur 3 cM.³ de brome, donc avec 0.002 mol. de bromure d'aluminium sur une mol. de brome. J'ai cru remarquer que dans cette concentration le transporteur n'exerce pas encore une influence sensible sur la composition du produit de la bromuration. Je trouvais 43.1 % de bromure de benzyle. Le p. d. s. du mélange des bromotoluènes était de — 0°.5, donc un peu plus bas que celui du mélange obtenu sans transporteur à 50°. J'ai fait une nouvelle expérience en ajoutant la triple quantité, donc 8.1 m.g. d'aluminium.

Cette petite quantité est capable d'empêcher tout à fai la formation de bromure de benzyle. Le p. d. s. du mélang d'o- et de p-bromotoluène était de — 0°.8. Le p. sp. étai de 1.3610 à 64°, tandis que la valeur calculée est d 1.3607 à 64°. Il suit de la concordance exacte de ce deux chiffres, qu'il ne se forme pas de dibromotoluène sous les conditions de cette expérience. Enfin j'ai ajout 5 m.g. d'aluminium. Dans ce cas j'ai trouvé seulemen 0.5 % de bromure de benzyle. Le p. d. s. du mélange d'o et de p. était de — 1° (44.6 % d'ortho et 55.4 % de para)

Il paraît donc que jusqu'à une certaine concentration trè petite le bromure d'aluminium n'a pas d'influence sur l teneur en bromure de benzyle, mais qu'il empêche tout à fait la formation de ce corps, quand on l'ajoute dans un concentration un peu plus grande. Ce phénomène trè remarquable mérite d'être étudié de plus près. Comme le p. d. s. sont plus bas, le bromure d'aluminium favorise tan soit peu la formation du corps ortho.

Employé: 50 cM³. de toluène
2,5 cM³. de brome. T = 50°. La lumière était exclue.

Al en mG. sur 2.5 cM³ de Br_2.	Mol. d'Al Br_3 sur une mol. de Br_2.	% de bromure de benzyle.	P. d. s.	% d'ortho	% de para
0	0	43.7	+ 1°.—	41.8	58.2
2.7	0.002	43.1	— 0°.5	43.9	56.1
5.1	0.004	0.5	— 1°.—	44.6	55.4
8.1	0.006	0	— 0°.8	44.3	55.7
22.5	0.017	0	— 4°5	49.2	50.1

J'ai fait également quelques expériences à une tempé rature de 100°. A cette température il ne se forme pas d bromure de benzyle, quand on ajoute 27 mg. d'aluminium Il ne se forme que 2 % de ce corps, si l'on ajoute 8.1 mg d'aluminium [1]). Seulement dans ces circonstances il se form

[1]) Le produit de la réaction avait pris une coloration brun foncé tandis qu'une matière résineuse et noire s'était déposée contre le parois du ballon. Elle s'est formée probablement par l'action d bromure d'aluminium sur le bromure de benzyle. Par cette réactio ce corps se condense comme le fait le chlorure de benzyle par l'actio

des produits secondaires, car à la fin de la distillation du mélange d'o- et de p-bromotoluène dans le vide le résidu dans le ballon se décompose.

Si l'on arrête alors la distillation, il reste encore un résidu assez considérable. Le produit de la réaction, obtenu après l'addition de 81 m.g. d'aluminium, se solidifie à —0°.3 après deux distillations successives dans le vide. Son p. sp. qui était seulement de 1.3439 à 64° au lieu de 1.3606, valeur calculée de son p. d. s., montre clairement que le produit de la réaction devait contenir encore d'autres matières que l'o- et le p-bromotoluène, probablement les produits, qui se forment par la décomposition du produit secondaire.

Bromuration dans l'obscurité avec le bromure de fer comme transporteur.

Avec le bromure de fer j'ai fait des expériences analogues à celles que je viens de décrire. Du fer finement pulvérisé, obtenu par la réduction de l'oxyde, fut ajouté au toluène; il fut transformé immédiatement en bromure par le brome. On peut l'éloigner très facilement du produit de la bromuration en agitant avec de l'eau. Voici les résultats.

Employé: 50 c.c. de toluène. T = 50°. La lumière était exclue.
2.5 c.c. de brome.

Fe en m.G.	Mol. $FeBr_3$ sur une mol. de Br_2	% de bromure de benzyle.	P. d. S.	Composition du mélange % d'ortho	% de para.	P. sp. à 64° Trouvé.	Calculé.
0	0	43.7	+ 1.°—	41.8	58.2	—	—
2.—	0.0007	40.8	+ 4.°5	36.9	63.1	—	—
2.8	0.001	7.8	—	—	—	—	—
5.7	0.002	0	+ 5.°1	36.—	64.—	—	—
17.—	0.006	0	+ 3.°8	37.9	62.1	1.3602	1.3596
57.—	0.01	0	+ 4.°4	37.—	63.—	1.3587	1.3594

du chlorure d'aluminium (Voir Friedel et Crafts, Bull. Soc. Chim. [2] **43**, p. 53). Je n'ai pas constaté cette condensation à 50°. Il se forme donc vraisemblablement un peu de bromure de benzyle à 100°, qui se condense à cette température par la présence du bromure d'aluminium.

Donc le bromure de fer l'emporte encore sur le bromure d'aluminium quant à sa capacité d'empêcher la formation du bromure de benzyle. L'addition de 5.7 m.g. de $FeBr_3$ sur 2.5 c.M.^{3} de Br_2 (2 millimol. de $FeBr_3$ sur une mol. de Br_2) en peut empêcher complètement la formation, tandis qu'une pareille concentration d'$AlBr_3$ n'avait encore aucune influence. Contrairement à ce corps il favorise la formation de para-bromotoluène. Le mélange contient en moyenne 63 % de cette combinaison, tandis que le mélange d'o- et de p-bromotoluène obtenu à cette température sans addition de transporteur en contient 58.2 %. J'ai déterminé le p. sp. de deux mélanges. Il résulte de la bonne concordance entre les valeurs trouvées et celles, qui sont calculées à l'aide du p.d.s. (voir la dernière colonne du tableau), qu'ils ne contiennent pas d'autres corps.

La grande différence entre l'influence de 2 m.g. et celle de 3 m.g. de Fe est très frappante. La première quantité n'exerce pas d'influence sensible, tandis qu'il ressort des chiffres du tableau, que la deuxième quantité est capable d'empêcher complètement la formation du bromure de benzyle. Le bromure de fer se comporte donc d'une manière tout à fait analogue au bromure d'aluminium.

Le couple aluminium-mercure comme transporteur.

M.M. Cohen et Dakin [1]) ont employé comme transporteur, dans différents cas, de l'aluminium couvert d'amalgame, qui réagit très énergiquement. J'ai amalgamé d'après leur précepte [2]) 50 m.g. d'Al en copeaux, que j'ai introduits tout de suite dans 50 c.M^3. de toluène. Ensuite j'ai ajouté 2.5 c.M^3. de brome dans l'obscurité. Le produit de la réaction ne contenait point de bromure de benzyle, comme les produits, obtenus à l'aide d'Al; il prit une coloration

---

[1]) Chem. Soc. **75**, p. 893 (1899).
[2]) Chem. Soc. **67**, p. 827 (1895).

brune et sur le fond du ballon se trouvaient des gouttes de mercure (ou d'amalgame liquide), tandis qu'avant la réaction le transporteur était solide.

Si l'on agite le liquide avec de l'eau, il se dépose une combinaison blanche, vraisemblablement un peu d'hydroxyde d'aluminium. Le p.d.s. du mélange d'o- et de p-bromotoluène était de —5.°–; il est à peu près le même que celui du produit de la réaction, obtenu par l'addition d'une quantité notable d'Al (voir p. 44). Il se composait donc de 49.8 % d'ortho et de 50.2 % de para. Le p.sp. était de 1.3611 à 64°, tandis que le p. sp. calculé en partant du p. d. s. est de 1.3617 à cette même température.

Il résulte de cette expérience que l'influence de la combinaison Al-Hg est identique à celle de l'aluminium seul, tandis que MM. Cohen et Dakin attribuent l'action efficace à l'amalgame comme tel, parce que ce corps, dont ils ont ajouté 0.5 gr. sur 60 gr. de Br_2, n'est presque pas attaqué pendant la bromuration. Cependant il résulte de mes expériences, qu'une concentration de 0.004 mol. d'$AlBr_3$ sur une mol. de Br_2 exerce déjà une action très efficace, de sorte qu'on doit attribuer sans aucun doute l'influence de ce transporteur à l'aluminium seul.

Bromuration avec le phosphore comme transporteur.

Tous les catalyseurs, mentionnés dans la littérature, favorisent l'entrée de l'halogène dans le noyau benzénique; seul le phosphore rouge fait exception. En chlorurant le p-chlorotoluène et le 3.4.dichlorotoluène à la température d'ébullition, M. Erdmann [1]) a constaté que par l'addition de PCl_5 leur augmentation en poids était beaucoup plus grande que sans cette addition, tandis qu'en même temps, dans le produit obtenu, la teneur en produits chlorés dans la chaîne latérale s'était augmentée considérablement. J'ai déterminé

[1]) Ann. 272, p. 150 (1893).

quantitativement l'influence qu'exerce le phosphore sur l bromuration du toluène.

Dans ce but j'ai ajouté à 50 cM³. de toluène 31 m.g. d phosphore rouge et ensuite, dans l'obscurité, 3 cM³. d brome (Temp. $= 51°$). Lorsque la réaction s'arrêta, l produit fut agité à plusieurs reprises avec de l'eau, parc que le PBr_5 ne s'enlève que difficilement.

L'analyse indiquait 54.7 % de bromure de benzyle dan le produit obtenu. Le phosphore favorise donc sensiblemen la formation de ce dérivé, dont on obtient seulemen 45.4 % à 51° sans addition de catalyseur. La réactio n'exerce pas une influence sensible sur la teneur en p. et o bromotoluène. Le p. d. s. de ce mélange était de + 1°.3 correspondant à une teneur de 41.4 % d'ortho, tandis qu sans addition de transporteur j'ai trouvé 41.8 % en moyenne

---

Je n'ai pas fait de déterminations quantitatives avec d l'iode comme catalyseur, quoiqu'on s'en soit servi trè souvent. Il me semble comme l'avait déjà remarqué Beil stein [1]), qu'il n'exerce pas seulement son influence comm transporteur, mais qu'il prend aussi part à la réaction Après une bromuration dans la lumière diffuse à 25°, 6 m.g. d'iode seulement se laissaient titrer, tandis que 82 m.g avaient été ajoutés auparavant.

Le produit de la bromuration prenait toujours une colo ration rouge-brun en l'exposant à la lumière par la séparatio d'iode d'un corps iodé. En outre il contenait beaucoup d bromure de benzyle, ce qui prouve que cette concentratio de l'iode n'est pas à même d'empêcher dans ces circon stances la substitution dans la chaîne latérale.

---

[1]) Ann. **143**, p. 369 (1867).

Bromuration dans la lumière.

Comme il a été mentionné plus haut, l'influence de la lumière sur la bromuration est énorme. Tandis que M. Schramm déclare que, dans la lumière diffuse aussi bien que dans l'obscurité, il se forme de l'ortho- et du para-bromotoluène et dans la lumière directe du soleil exclusivement du bromure de benzyle, M. Erdmann trouva que le brome exerce la même influence dans la lumière diffuse que dans la lumière directe.

Comme dans l'obscurité, j'ai employé pour la bromuration à 25° dans la lumière diffuse 50 c.M³. de toluène et 3 c.M³. de brome. Dans le thermostate avait été pratiqué un petit carreau en verre, devant lequel était placé le ballon dans lequel la réaction allait avoir lieu, de sorte qu'il était bien éclairé. La vitesse de la réaction était très grande; le brome avait disparu en moins de dix minutes, tandis que dans l'obscurité à 25° la réaction ne s'était pas encore arrêtée au bout d'une semaine. J'ai remarqué que la décoloration commençait à la surface du liquide; il semble que le brome descende avec le lourd produit bromé; il était donc nécessaire d'agiter le liquide de temps en temps pour qu'il demeurait homogène. Il est possible que la température se soit élevée un peu pendant la réaction vive; en mettant un petit thermomètre d'après Anschütz dans le ballon, j'ai pu me convaincre qu'elle ne montait pas au-dessus de 30°. L'analyse du produit donnait 99 % de bromure de benzyle; la lumière diffuse fait donc entrer tout le brome dans la chaîne latérale, même à 25°. J'ai bromuré ensuite à 50°, en employant une concentration plus grande de brome, à savoir 2.5 c.M³. sur 25 c.c. de toluène. L'analyse indiquait 100 % de bromure de benzyle; la neutralisation de l'acide bromhydrique exigeait 485 c.M³. d'alcali en solution $\frac{N}{10}$; pour la transformation du bromure de benzyle j'avais besoin de 484.9 c.M³.

d'$AgAzO_3$ en solution $\frac{N}{10}$. Afin de savoir si le bromure de benzyle formé ainsi était complètement pur, j'ai déterminé son p. sp. et son p. d. s. Cedernier moyen surtout est très propre à ce but et très simple; le point de solidification de la substance pure est de —3°.9, température très facile à atteindre. Il semble qu'il n'ait pas été déterminé jusqu'ici; du moins je ne l'ai pas rencontré dans la littérature.

Le p.d.s. du bromure de benzyle obtenu à 50° était de —5°.3, ce qui est 1°.4 trop bas; le produit n'était donc pas complètement pur. Le p.sp. se trouvait être 1.3829 à 65°.5. Cette valeur est un peu plus petite que celle qui est indiquée pour la substance pure (1.3858 à 65°.5). L'impureté n'est donc pas exclusivement du bromotoluène, parce qu'il en faut au moins 10 % pour causer un tel abaissement du p.sp. La valeur trouvée pour le p.d.s. et le résultat de l'analyse ne permettent pas de supposer la présence d'une telle quantité de ce corps, de sorte qu'il est très probable qu'un peu de toluène en a été la cause; 0.5 % de ce corps peut causer l'abaissement trouvé du p.sp. comme celui du p.d.s.

J'ai bromuré enfin à 50° en employant la concentration ordinaire du brome, donc 2.5 c.M³. sur 50 c.M³. de toluène. (En agitant le produit obtenu avec de l'eau il se déposa une très petite quantité d'un corps solide, que je n'ai pas examiné de plus près.) Le p.d.s. était exactement le même que celui du produit précédent; à savoir —5°.2, tandis que le p.sp. était beaucoup plus élevé, à savoir 1.3844 à 65.°5. Il n'était pas modifié par une seconde distillation dans le vide.

J'ai tâché de me procurer du bromure de benzyle absolument pur, en bromurant à la température d'ébullition dans la lumière diffuse très claire et en employant un grand excès de toluène. Le brome devait être ajouté goutte à goutte pour éviter une trop grande vitesse de réaction et pour empêcher la formation de dibromotoluènes. J'ai

introduit dans le ballon de l'appareil de la fig. 3 50 c.M³. de toluène. A la température d'ébullition j'y ai ajouté goutte à goutte, à l'aide d'un entonnoir à robinet qui remplaçait le tube muni d'un bouchon, 3 c.M³. de brome. Aussi dans ce cas il se déposa, en agitant avec de l'eau, une petite quantité d'un corps solide. Le p.d.s. du produit, débarrassé de toluène de la manière connue, était de —4°.3; le p.sp. était de 1.3887 à 65°.5. Il n'est donc pas encore complètement pur; probablement il contient un peu de produit bi-bromé. (Voir p. 38). Néanmoins cette méthode donne un produit dont on pourra se servir dans presque toutes les circonstances, parce qu'il ne contient pas plus qu'un demi-pourcent de corps accessoires.

Il me paraît possible qu'on puisse obtenir du bromure de benzyle complètement pur en bromurant à une température plus basse, p. e. à 80.°

Pour finir j'ai fait une seule expérience dans la lumière diffuse en présence d'un transporteur, savoir de 0.5 gr. d'aluminium en poudre sur 3 c.M³. de brome et 50 cM.³ de toluène. L'action à 25° était excessivement vive; il ne se formait point de bromure de benzyle, tandis que le p.d.s. du produit obtenu était de —42°; ce point est situé au-dessous du point eutectique de p- et d'o-bromotoluène. Ce produit contenait donc des corps polybromés. C'est pourquoi je n'ai pas poursuivi mes recherches dans cette direction.

Sommaire des résultats.

En résumant les résultats obtenus, il paraît que les circonstances, dans lesquelles la bromuration du toluène a lieu, exercent une très grande influence sur le produit de la réaction, surtout quant à la teneur en bromure de benzyle. Dans l'obscurité celle-ci augmente régulièrement avec la température; à des températures élevées cette augmentation est un peu plus considérable qu'à de plus basses. L'influence de la température sur le rapport, dans lequel

se forment l'o- et le p-bromotoluène, est très évidente, quoique relativement petite. A 25° le produit de la réaction se compose pour la plus grande partie de p- bromotoluène (environ 60 %); à des températures plus élevées les quantités d'ortho et de para approchent l'une de l'autre. En employant un grand excès de toluène on peut éviter la formation de corps polybromés.

Quant à l'influence des transporteurs d'halogène, j'ai constaté que le $SbBr_3$ est un transporteur faible, qui favorise la formation des produits bromés dans le noyau benzénique. Son influence augmente avec sa concentration, quoique non proportionellement. La concentration de 0.0084 mol. sur une mol. de brome cause une dépression de la teneur en bromure de benzyle de 6 % (à 50°), tandis qu'une concentration dix fois plus forte ne la diminue que de 26%. L'$AlBr_3$ et le $FeBr_3$ exercent une action beaucoup plus énergique. Une addition de 0.004 mol. d'$AlBr_3$ par mol. de brome (ou seulement de 0.002 mol. de $FeBr_3$) suffisent pour empêcher complètement la formation de bromure de benzyle à 50°. Il est très remarquable que jusqu'à une certaine concentration (pour l'$AlBr_3$ de 0.002 mol., pour le $FeBr_3$ de 0.0005 mol.) leur influence n'est pas sensible, tandis que la double quantité est à même d'empêcher toute formation de bromure de benzyle. Le rapport, dans lequel se forment l'o- et le p- bromotoluène, ne change que peu. Néanmoins il est évident que l'$AlBr_3$ favorise la naissance du premier corps (il s'en forme 44 %), tandis que le $FeBr_3$ fait augmenter la teneur en dérivé para (moyenne 63 %). Sans addition de transporteur il se forme 42 % d'ortho- et 58 % de para-bromotoluène à 50°.

Aussi le couple Al-Hg, employé souvent par M.M. Cohen et Dakin, se trouva être un transporteur très énergique, faisant entrer le brome dans le noyau benzénique. Les résultats que j'ai obtenus justifient la supposition, qu'il doit son influence à l'aluminium seul. D'accord avec M. Erdmann j'ai constaté que le phosphore rouge, contrairement à tous

les autres transporteurs, favorise l'entrée du brome dans la chaîne latérale. Par l'addition de 31 m.g. de phosphore sur 9.5 gr. de brome il se forme à 50° un mélange, dont la teneur en bromure de benzyle excède environ de 10 % celle d'un mélange analogue, mais libre de phosphore.

La troisième circonstance d'une très grande influence sur la bromuration est la lumière. Ordinairement on indique dans la littérature que dans la lumière diffuse il se forme du bromotoluène à une basse température, tandis qu'à des températures élevées on obtient du bromure de benzyle. Je trouvai cependant, qu'il se forme presque exclusivement du bromure de benzyle, tant à la température d'ébullition qu'aux températures plus basses, p. e. à 25°.

L'influence de la lumière peut être supprimée complètement par l'addition de 0.5 gr. d'Al sur 3 c.c. de Br_2; dans ce cas tout le brome se substitue dans le noyau benzénique.

J'ai amélioré en outre la préparation de l'ortho- et du para-bromotoluène en partant des toluidines. Une méthode pour purifier l'ortho-toluidine à l'aide de son oxalate a été trouvée, tandis que j'ai prouvé que, d'après le p.d.s. de l'acétotoluide, on peut juger de la pureté de la base. Ensuite 'ai déterminé les p.d.s. et les p.sp. de l'ortho et du para-bromotoluène et du bromure de benzyle complètement exempts de corps isomères. Je trouvai que par la détermination du p.d.s. du dernier corps on peut se convaincre de sa pureté.

En cherchant une méthode d'après laquelle on pourrait séparer les monobromotoluènes, j'ai trouvé des réactions complexes en faisant réagir du sodium sur les mélanges de ces substances; en outre je pus me convaincre que le toluène a une influence fort ralentissante sur les réactions du bromure de benzyle avec la diméthylaniline et avec l'azotate d'argent.

Ce travail a été exécuté en partie au laboratoire de l'université de Groningue, en partie au laboratoire de l'université d'Amsterdam. Je tiens à adresser mes remercîments sincères à M. le professeur Holleman pour le choix du sujet qu'il m'a indiqué et pour son secours bienveillant.

Observations au sujet de la volatilité dans divers groupes de composés [1]),

PAR M. LOUIS HENRY.

---

§ I. — *Composés azotés et composés phosphorés.*

A. — Hydrures normaux et hydrures de condensation.

Entre l'ammoniaque et l'hydrogène phosphoré gazeux, on observe des rapports de volatilité du même genre, quoique dans une mesure différente, que ceux que l'on constate entre les termes correspondants des hydrures des deux premières familles naturelles des éléments négatifs, les acides fluorhydrique et chlorhydrique, d'une part, l'eau et l'hydrogène sulfuré, d'autre part.

Fl	19	H Fl	Éb. + 19°
Cl	35,5	H Cl	— — 83°
O	16	H_2O	Éb. + 100°
S	32	H_2S	— — 63°
N	14	H_3N	Éb. — 33°
P	31	H_3P	— — 85°

L'azote et le phosphore constituent le seul groupe binaire d'éléments formant les hydrures de condensation, molécu-

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), N°. 4, pp. 187—197, 1906.

lairement comparables par leur composition, dont les points d'ébullition sont déterminés.

Il est bien remarquable qu'entre les hydrures normaux RH_3'' d'une part et les hydrures de condensation $H_2R''' - RH_2'''$ d'autre part, existent des relations de volatilité analogues, exprimées par des différences entre les points d'ébullition presque identiques, selon les constatations expérimentales.

NH_3	Éb.	$-33°$	$-52°$
PH_3	—	$-85°$	
H_2N-NH_2	Éb.	$+113°$ [1])	$-54°-55°$
H_2P-PH_2	—	$+57°-58°$ [2])	

La condensation bimoléculaire de chacun de ces hydrures s'accompagne par conséquent, malgré la différence dans leurs poids moléculaires, d'une diminution à peu près égale de volatilité, mesurée par l'élévation dans le point d'ébullition de l'hydrure primitif.

NH_3	$17°$	$15°$	Éb.	$-33°$	$+146°$
H_2N-NH_2	$32°$		—	$+113°$	
PH_3	$34°$	$32°$	Éb.	$-85°$	$+143°$
H_2P-PH_2	$66°$		—	$-58°$	

B. — Dérivés méthylés, éthylés, etc., des hydrures de l'azote et du phosphore.

1°. Hydrures normaux.

On est autorisé à admettre, vu la différence de leur volatilité en rapport avec la différence de leur poids moléculaire, contrairement à ce qui se passe dans les familles

---

[1]) Lobry de Bruyn.

[2]) Gattermann et Hausknecht.

du fluor, de l'oxygène et de l'azote, que les hydrures normaux, RH_4, du carbone et du silicium sont moléculairement comparables.

CH_4	16	Éb. — 164°
SiH_4	32	— — 115° [1]).

Aussi le remplacement de l'hydrogène par le radical méthyle détermine-t-il, dans chacun de ces hydrures, des effets analogues quant à la volatilité, et que l'on peut qualifier de réguliers. A la suite de cette substitution, déterminant une élévation dans le poids moléculaire de l'hydrure, le point d'ébullition de celui-ci s'élève, mais il s'élève davantage dans le méthane, dont le poids moléculaire, plus faible, subit une augmentation relativement plus considérable.

CH_4	16	56	Éb. — 164°	+ 173°
$C.(CH_3)_4$	72		— + 9°	
SiH_4	32	56	Éb. — 115°	+ 145°
$Si(CH_3)_4$	88		— + 30°	

Des rapports d'une autre nature se constatent entre l'ammoniaque et ses dérivés méthylés, d'une part, l'hydrogène phosphoré et ses dérivés méthylés, d'autre part.

Voici d'abord les faits dans leur réalité:

	NH_3	17			PH_3	34
H_3N	Eb. — 33°	+ 27°		H_3P	Éb. — 85°	+ 71°
$CH_3.NH_2$	Eb. — 6°	+ 13°		$CH_3.PH_2$	Éb. — 14°	+ 39°
$(CH_3)_2.NH$	Éb. + 7°	— 4°		$(CH_3)_2.PH$	Éb. + 25°	+ 16°
$(CH_3)_3.N$	Éb. + 3°			$(CH_3)_3P$	Éb. + 41°	

[1]) Dufour, Comptes rendus, etc., t. CXXXVIII, p. 1042 (année 1904).

On constate donc:

1°. Que la méthylatiou de l'hydrogène phosphoré détermine une diminution de volatilité beaucoup plus considérable que celle de l'ammoniaque, contrairement à ce que la différence dans l'élévation des poids moléculaires pourrait faire supposer;

2°. Cette diminution de volatilité est constante dans toute la série de méthylation de l'hydrure du phosphore;

3°. Dans la série de méthylation de l'ammoniaque, la disparition du troisième et dernier atome d'hydiogène a pour résultat un abaissement dans le point d'ébullition et une augmentation sensible de volatilité.

Ce sont là des faits qui rappellent dans une certaine mesure, laquelle, pour être fort éloignée, n'en est pas digne de remarque, ceux que l'on constate, à la suite de substitutions du même genre, dans la molécule de l'eau et celle de l'hydrogène sulfuré.

H_2O		18		H_2S		34	
H_2O	Eb.	100°		H_2S	Éb. —	64°	
			— 34°				+ 7
$CH_3.OH$	Éb.	66°		$CH_3.SH$	Eb. +	6°	
			— 89°				+ 3
$(CH_3)_2.O$	Éb. —	23°		$(CH_3)_2S$	Éb. —	37°	

Les séries d'éthylation de H_3N et H_3P offrent, entre leurs divers termes correspondants, des relations en général du même ordre, mais moins significatives; ici l'augmentation du poids moléculaire, C_2H_5 représentant 29, constitue le fait prédominant, qui l'emporte enfin sur la disparition progressive de l'hydrogène.

NH_3	Éb. —	33°		PH_3	Éb. —	85°	
			+ 52°				+ 110
$C_2H_5.NH_2$	Éb. +	19°		$C_2H_5.PH_2$	Éb. +	25°	
			+ 36°				+ 60
$(C_2H_5)_2.NH$	Éb.	55°		$(C_2H_5)_2.PH$	Éb. +	85°	
			+ 34°				+ 43
$(C_2H_5)_3N$	Éb.	89°		$(C_2H_5)_3P$	Éb. +	128°	

2°. Hydrazine $H_2N—NH_2$.

On connaît aujourd'hui des dérivés de l'hydrazine, méthyliques et éthyliques, mono- et bi-substitués, et parmi ceux-ci des symétriques et des dissymétriques.

Leurs relations de volatilité sont des plus intéressantes à constater.

Dérivés mono-substitués.

$H_2N—NH_2$	32	Eb. +	113°	— 26°
$(CH_3)HN—NH_2$	46	— +	87°	
$H_2N—NH_2$	32	Eb.	113°	— 14°
$(C_2H_5)HN—NH_2$	60	—	99°	

Il en est ici comme dans l'eau; la substitution des radicaux CH_3 et C_2H_5 à H, tout en augmentant le poids moléculaire, abaisse le point d'ébullition, mais d'une quantité moindre dans le cas de la substitution éthylique:

H_2O	18	Éb. +	100°	— 34°
$CH_3.OH$	32	— +	66°	
H_2O	18	Eb. +	100°	— 22°
$C_2H_5.OH$	46	— +	78°	

Dérivés bi-substitués.

1°. Dérivés symétriques.

$H_2N — NH_2$	32	Eb.	113°	— 26°
$CH_3.HN — NH_2$	46	—	87°	— 27°
$CH_3.HN — NH.CH_3$	60	—	vers 60° [1]	

[1]) Ce produit a été refait récemment par L. Knorr et A. Köhler. Il bout à 81° pr. 747 m. Voir Berichte de B. 39. p. 3257—65 (1906).

$H_2N - NH_2$	32	Eb.	+ 113°	
				— 14°
$C_2H_5 . HN - NH_2$	60	—	99°	
				— 14°
$C_2H_5 . HN - NH . C_2H_5$	88	—	85°	

On voit que les deux fragments amidogène — NH_2, de l'ammoniaque, constitutifs de la molécule de l'hydrazine, sont d'une équivalence parfaite. [1])

2°. Dérivés dissymétriques.

$H_2N - NH_2$	32	Éb.	+ 113°	
				— 26°
$(CH_3)HN . NH_2$	46	—	87°	
				— 24°
$(CH_3)_2N - NH_2$	60	—	63°	

$H_2N - NH_2$	32	Eb.	+ 113°	
				— 14°
$(C_2H_5)HN - NH_2$	60	—	99°	
				— 2°
$(C_2H_5)_2N - NH_2$	88	—	97°	

En ce qui concerne le dérivé bi-éthylé dissymétrique, l'effet déterminé dans la volatilité par l'augmentation du poids de la molécule à la suite de la seconde substitution, l'emporte sur celui, en sens inverse, résultant de la disparition de l'hydrogène.

L'abaissement du point d'ébullition déterminé dans l'eau par la substitution à H, des radicaux CH_3,C_2H_5, etc., est

---

[1]) Cela étant, et étant connue aussi l'influence de la méthylation et de l'éthylation successives du fragment — NH_2 sur la volatilité de la molécule totale, on peut prévoir ce que seront les dérivés tri- et tétra-substitués, méthyliques et éthyliques de l'hydrazine, ainsi que les mixtes, composés qui n'ont pas encore été appelés à l'existence. A l'instar de $(CH_3)_2O$, l'hydrazine tétra-méthylée $(H_3C)_2N—N(CH_3)_2$ aura un point d'ébullition fort bas et sera probablement gazeuse à la température ordinaire et sous la pression d'une atmosphère.

dû à la diminution de valeur du coefficient d'association *n* des molécules gazeuses H_2O, pour déterminer les molécules liquides $(H_2O)_n$. On est autorisé à croire que l'hydrazine à l'état liquide, éb. 113°, se constitue, comme l'eau, de *n* molécules gazeuses H_2N-NH_2. S'il faut en croire les chimistes physiciens qui se sont occupés de l'état moléculaire des corps composés, l'ammoniaque elle-même, quoique naturellement gazeuse, serait aussi constituée de diverses molécules gazeuses associées. Et ainsi s'expliquerait la différence notable que l'on constate entre son point d'ébullition — 33° et celui beaucoup moins élevé de l'hydrogène phosphoré, PH_3, éb. — 85°, différence où l'on serait tenté de voir une anomalie.

Quoi qu'il en soit, l'état moléculaire de l'hydrazine mérite d'être l'objet d'une recherche expérimentale approfondie.

§ II. — *Dérivés carbonés et dérivés siliciés.*

La différence des poids atomiques du carbone et du silicium, 12 et 28, jointe à leur différence de manière d'être et de manière d'agir, le premier se rapprochant des éléments négatifs, et le second des éléments positifs, détermine dans la plupart des combinaisons correspondantes de ces deux éléments une différence notable de volatilité, en faveur évidemment des composés carbonés.

Ainsi en est-il des combinaisons hydrogénées, oxygénées, sulfurées, méthylées, etc.

H_4C	Gaz	Eb. — 164°
H_4Si	—	— — 115°
CO_2	Gaz	— — 80°
SiO_2	Solide, infusible et fixe dans les conditions ordinaires.	
CS_2	Liquide	Éb. 47°
SiS_2	Solide	Sublimable.
$C-(CH_3)_4$	Liquide	Éb 9°
$Si(C_2H_5)_4$	—	— 30°

Il est cependant tout un groupe de composés bien définis qui échappent à cette règle et présentent des rapports de volatilité inverses. Ce sont les combinaisons formées par ces deux éléments avec les corps halogènes, Cl, Br et I.

Voici les faits constatés:

CCl_4	Liquide	Eb.	76°—77°	— 17°—18°
$SiCl_4$	id.	—	59°	
CBr_4	Solide	Eb.	189°	— 36°
$SiBr_4$	Liquide	—	153°	
CI_4	Solide	Non volatilisable.		
SiI_4	—	Eb.	290°	

On est autorisé à admettre des rapports de volatilité du même genre entre les fluorures. Le tétrafluorure de carbone CFl_4 est décrit comme un gaz condensable à 15° sous la pression ordinaire, alors que le tétrafluorure de silicium $SiFl_4$, gazeux aussi, bouillirait après liquéfaction, suivant Moissan, à —65° sous une pression de 941 millimètres de mercure [1]).

Des différences analogues se constatent:

1°. Entre les chlorures de condensation:

C_2Cl_6	Solide	Eb. vers	185°	39°
Si_2Cl_6	Liquide	—	146°	

[1]) Comptes rendus, etc., t. CXXXIX, p. 712 (année 1904).

2°. Et, fait plus extraordinaire, entre les hydrochlorures ou, selon l'appellation habituelle, les chloroformes:

$CHCl_3$	Liquide	Éb.	60°	23°—25°
$SiHCl_3$	—	—	35°—37°	

On remarquera qu'entre les chlorures de condensation R_2Cl_6, la différence de volatilité, 39° environ, est approximativement le double de celle que l'on constate — 18° environ — entre les chlorures simples correspondants RCl_4.

J'ajouterai que la différence, normale d'ailleurs, que l'on constate entre les peroxydes de ces éléments, les anhydrides carbonique et silicique, tend à s'effacer et même à changer de signe dans leurs éthers correspondants.

$C(OC_2H_5)_4$	Liquide	Eb.	158°—159°
$Si(OC_2H_5)_4$	—	—	165°

Il est peu d'éléments reliés par des analogies fonctionnelles aussi étroites au fond que le carbone et le silicium; cette analogie générale va jusqu'à transformer le silicium tétra-éthyle $Si(C_2H_5)_4$ en un véritable hydrocarbure saturé, subissant l'action substituante du chlore dans l'hydrogène fixé sur le carbone, comme les paraffines elles-mêmes, au lieu de la subir dans le silicium et le carbone, pour les séparer, à l'instar de ce qui arrive dans la généralité des composés organo-métalliques.

Cet état de choses donne un caractère vraiment extraordinaire au fait de volatilité relative que je viens de signaler et qui me paraît avoir jusqu'ici attiré fort peu l'attention des chimistes. Pour ma part, je n'aperçois pas quelle explication il peut recevoir, car il ne paraît pas qu'il faille la chercher dans une différence dans la complication moléculaire, le tétrachlorure de carbone et le tétrachlorure de silicium ayant reçu, de la part de divers expérimenta-

teurs, le même coefficient d'association moléculaire à l'état liquide.

	Longinescu.	Ramsay.	Traube.	Vaubel.
CCl_4	—	1,05	1,00	1,38
$SiCl_4$	1,00	1,00	1,00	1,30

Quelle que soit la valeur absolue qu'il faille attribuer à ces déterminations, il y a dans leur concordance un indice dont il n'est pas permis de méconnaître la signification et la portée.

Sur les composés méthyléniques [1])

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Observations diverses à l'occasion de la note de *M.* MARCEL DESCUDÉ.

§ 1. — *Sur le méthylal bichloré symétrique* H_2C -- $(OCH_2Cl)_2$ *et l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans le méthylal.*

M. DESCUDÉ s'occupe, depuis plusieurs années, avec un succès persévérant dont je l'ai félicité à diverses reprises, de recherches sur les composés méthyléniques. Satisfaisant au désir que je lui en avais manifesté, il a envoyé à l'Académie la note que j'ai eu l'honneur de lui présenter en son nom. [2])

J'ai à formuler à cette occasion quelques remarques et quelques observations.

La note de M. DESCUDÉ est principalement consacrée, au point de vue objectif, au méthylal bichloré symétrique $H_2C.(O.CH_2Cl)_2$ éb. 166°.

Ce composé se forme, selon l'auteur, en faible quantité, dans la réaction du trichlorure de phosphore sur le poly-

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), N°. 4, pp. 206—226, 1906.

[2]) Voir Bull. de l'Acad. roy. des sciences de Belgique N°. 4, 1906.

oxy-méthylène $(H_2C - O)_n$, à côté de l'oxyde de méthyle bichloré symétrique $O.(CH_2Cl)_2$ qui en est le produit principal. Je rappellerai, en passant, que c'est M. Descudé lui-même qui a fait connaître récemment cette méthode si avantageuse [1]) pour préparer l'oxyde de méthyle bichloré symétrique $O.(CH_2Cl)_2$, composé malaisé à obtenir auparavant et que l'on a utilisé pour la préparation synthétique d'éthers simples $O.(CH_2.C_nH_{2n+1})_2$ d'alcools primaires $HO.CH_2 - C_nH_{2n+1}$. [2])

Les analyses et les constatations expérimentales relatées dans la note de M. Descudé, jointes aux relations de volatilité avec d'autres dérivés méthyléniques de structure certaine, ne laissent subsister aucun doute sur la composition et l'individualité chimique du composé qu'il a fait connaître. Ce composé bouillant à 166°, sous la pression ordinaire, est bien le méthylal bichloré symétrique $H_2C - (OCH_2Cl)_2$.

Il y a environ une quinzaine d'années, M. de Sonay, alors mon assistant, s'est occupé, dans mon laboratoire, à mon invitation, de la question ancienne de la chloruration de l'oxyde de méthyle $O(CH_3)_2$ éb. — 23°.

En 1839, cette question avait fait l'objet d'un travail magistral de Regnault, dont la chimie perdit plus tard la précieuse collaboration. En 1877, Friedel, y revenant, avait fait connaître le premier terme de cette série de

---

[1]) Comptes rendus, etc., t. CXXXVIII, p. 1703 (année 1904).

[2]) Mon fils, M. Paul Henry, s'est servi autrefois de l'oxyde de méthyle monochloré $H_3C - O - CH_2Cl$ pour préparer, par l'action des composés organo-zinciques, les éthers mixtes d'alcools primaires $H_3C - O - CH_2 - C_nH_{2n+1}$. Voir le Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXII, 3e sér. (année 1891), p. 109.

Depuis lors, il a constaté que les composés alkylo-magnésiens tels que $Br - Mg - C_nH_{2n+1}$ remplacent avantageusement les composés organo-zinciques. Dans ces conditions, l'oxyde de méthyle bichloré symétrique fournit, avec un rendement presque intégral, les éthers simples proprement dits $O - (CH_2 - C_nH_{2n+1})_2$ d'alcools primaires.

dérivés de substitution, l'oxyde de méthyle monochloré $H_3C.O.CH_2Cl$. éb. 59°, composé unique de son espèce. Ayant moi-même fait connaître une méthode facile et expéditive pour obtenir ce composé [1]), je trouvais que le moment était favorable pour reprendre, dans de meilleures conditions qu'autrefois, l'étude expérimentale de cette question. M. DE SONAY y ajouta plus tard, et tout spontanément, je le constate à son honneur, celle du méthylal $H_2C.(OCH_3)_2$, devenu, en même temps que le méthanal lui-même, $H_2C=O$, depuis peu d'années, un produit commercial. La composition de ces deux corps, $H_3C.O.CH_2Cl$, $H_2C.(OCH_3)_2$, indique suffisamment d'elle-même tout l'intérêt qu'ils présentent au point de vue de la question de la localisation du chlore, dans les molécules carbonées, lors de son entrée dans celles-ci à la place de l'hydrogène.

Le résultat des recherches laborieuses de M. DE SONAY a été consigné dans un mémoire présenté à l'Académie en 1893 et inséré dans son Bulletin sous le titre: Sur l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore, dans l'oxyde de méthyle et le méthylal. [2])

Je n'ai à considérer en ce moment que les dérivés du méthylal. M. DE SONAY en a fait connaître d'abord deux, le méthylal monochloré et le méthylal bichloré, l'un et l'autre des liquides à odeur forte et piquante, bouillant, sous la pression ordinaire, le premier à 95°, et le second à 127°. J'avais indiqué à M. DE SONAY l'action décomposante de l'eau comme étant propre, par le genre des produits qu'elle fournit, à révéler la nature de ces

---

[1]) Voir la note de M. PAUL HENRY, citée plus haut, et Comptes rendus, etc., t. CXIII, p. 368 (année 1901).

L'histoire de ce composé est au complet dans une note Sur certains dérivés chlorés des éthers méthyléniques (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXIX, 3e sér., p. 223 [année 1895])

[2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. XXVI, pp. 629—654 (année 1893) et le supplément: Sur les dérivés chlorés du méthylal (Ibid, t. XXVIII, pp. 102—109 [année 1894]).

dérivés de substitution: avec l'eau, un groupement $O - CH_2Cl$ doit donner du méthanal $H_2C = O$, un groupement $O.CHCl$ de l'acide formique, un groupement $O - CCl_2$ de l'acide, c'est-à-dire du gaz carbonique.

Ayant réalisé cette réaction, M. De Sonay attribua respectivement à ces composés les formules

$$H_2C < \begin{matrix} OCH_2Cl \\ OCH_3 \end{matrix} \quad \text{et} \quad H_2C < \begin{matrix} OCH_2Cl \\ OCH_2Cl \end{matrix}$$

Le chlore portait donc son action substituante sur le composant oxy-méthyle $O - CH_3$ et le dérivé bichloré, éb. 127°, était, selon M. De Sonay, le méthylal bichloré symétrique. Il n'est pas inutile que je rappelle ici que l'oxyde de méthyle monochloré $O < \begin{matrix} CH_2Cl \\ OCH_3 \end{matrix}$ soumis à l'action du chlore, avait fourni à M. De Sonay l'oxyde de méthyle bichloré symétrique $O - (CH_2Cl)_2$, éb. 105°, de Regnault. Peut-être cette constatation antérieure aura-t-elle influé sur les déductions de M. De Sonay.

Quoi qu'il en soit, il est certain aujourd'hui que M. De Sonay s'est trompé quant à la véritable individualité du produit bichloré qu'il avait obtenu, composé dont l'existence, à la suite des analyses et des déterminations expérimentales qu'il rapporte dans son mémoire, est incontestable. Je dois croire qu'il n'a pas mis en œuvre et examiné avec une attention assez minutieusement scrupuleuse l'action décomposante de l'eau sur les produits qu'il avait eu tant de peine à obtenir et à isoler [1]).

---

[1]) Dans Beilstein, Handbuch der organischen Chemie (3e édition), supplément, t. I, p. 467, le méthylal bichloré symétrique $H_2C - (OCH_2Cl)_2$ est renseigné comme bouillant selon deux chimistes italiens, Grassi et Maselli, à 102°—104°. Je n'ai pas sous les yeux, en ce moment, la Gazette chimique italienne (t. XXVIII, II, p. 489), pour m'assurer si ce chiffre est bien celui qu'indiquent ces auteurs ou s'il y a là une faute d'impression.

Lorsque M. Descudé me fit connaître le corps répondant à la formule du méthylal bichloré et bouillant à 166°, qu'il a obtenu, en me faisant part de ses doutes au sujet de l'individualité du produit décrit par M. De Sonay sous le nom de méthylal bi-chloré symétrique $H_2C-(OCH_2Cl)_2$, je lui répondis immédiatement qu'à mon sens, il avait raison. Depuis l'époque de la publication du travail de M. De Sonay, en 1893, je suis habitué à attacher une importance de plus en plus grande aux relations de volatilité entre les composés carbonés; on y peut puiser de précieuses indications quant à leur structure et leur poids moléculaire. Ce sont ces relations qui me guidaient dans le cas présent. Entre l'oxyde de méthyle et le méthylal

$$O<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \quad \text{Eb.} -23° \qquad H_2C<\begin{matrix}O\,CH_3\\O\,CH_3\end{matrix} \quad \text{Eb.} +42°$$

Différence + 65°

pour $CH_2=O$ en plus dans celui-ci, le point d'ébullition s'élève de 65°. La même relation de composition et la même à peu près de volatilité existant entre d'autres composés méthyléniques analogues, de substitution diverse,

$$O<\begin{matrix}CO-CH_3\\CH_3\end{matrix} \quad \text{Éb. } 57° \qquad H_2C<\begin{matrix}O.CO-CH_3\\O\,CH_3\end{matrix} \quad \text{Eb. } 118°-119°$$

Différence + 62°

$$O<\begin{matrix}Cl\\CO-CH_3\end{matrix} \quad \text{Eb. } 51° \qquad H_2C<\begin{matrix}Cl\\O-CO.CH_3\end{matrix} \quad \text{Éb. } 115°$$

Différence + 64°

$$H_2C<\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix} \quad \text{Eb. } 42° \qquad O<\begin{matrix}CH_2.OCH_3\\CH_2.OCH_3\end{matrix} \quad \text{Eb. } 106°$$

Différence + 64°

j'étais autorisé à en conclure que l'oxyde de méthyle bichloré symétrique et le méthylal bichloré symétrique, différant aussi l'un de l'autre par $H_2C=O$, devaient présenter une différence d'environ 60° dans leurs points d'ébullition.

$O < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{matrix}$ Eb. 103°—105° $H_2C < \begin{matrix} OCH_2Cl \\ OCH_2Cl \end{matrix}$ Eb. 166°

Différence environ 63°.

J'ajouterai que, malgré le fait bien constaté par M. De Sonay lors de la chloruration de l'oxyde de méthyle monochloré $H_3C.O.CH_2Cl$, — où l'on voit le chlore se substituer non dans le groupement $H_2C.Cl$, mais dans le groupement méthyle H_3C intact, pour donner l'oxyde de méthyle bichloré symétrique de Regnault $ClCH_2—O—CH_2Cl$ éb. 103°—105° et non l'oxyde bichloré dissymétrique, chloroformique $H_3C.O.CHCl_2$ [1]), — je pouvais trouver extraordinaire la chloruration du méthylal $H_2C—(OCH_3)_2$, où l'on verrait, selon M. De Sonay, le chlore entrer dans le composant $O.CH_3$ et non dans $C_2H < \begin{matrix} O— \\ O— \end{matrix}$. C'est qu'en effet, alors que le chlore se trouve en présence de groupements inégalement hydrogénés H_3C, H_2C, HC, ou déjà chlorés, tels que $H_2C—Cl$, $HC—Cl$, dans des composés oxygénés, on le voit exercer son action substituante en général, parfois même par une préférence exclusive, sur les groupements les moins riches en hydrogène, sur les groupements déjà chlorés et les groupements les plus voisins ou les plus en rappprt avec l'oxygène.

Au moment où j'apprenais l'existence du méthylal bichloré bouilant à 166°, on constatait, dans mon laboratoire, la chloruration directe, très nette et très aisée, du chlorure d'isobutyryle $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH—COCl$ dans le groupement $> CH$ [2]), et il y a peu de jours, celle du

---

[1]) Cette chloruration de l'oxyde de méthyle monochloré $H_3C—O—CH_2Cl$ a été refaite récemment par M. Litterscheid. Il est arrivé au même résultat que M. De Sonay. Voir Liebig's Annalen der Chemie, t. CCCXXX, pp. 115 et suiv. (année 1903).

[2]) Il y a ici les deux groupements CH_3 et CH, aussi différents que possible quant à leur richesse en hydrogène et de plus inégalement rapprochés du composant —COCl. Aussi la chloruration du chlorure

chlorure de propionyle $H_2C—CH_2—COCl$ dans le groupement $—CH^2—$ fournissant successivement les dérivés mono et bichlorés $HC\overset{|}{Cl}$ et $C\overset{|}{Cl}^2$ [1]). Il y aurait à citer des faits très nombreux de ce genre; je n'en rappellerai que deux qui me paraissent offrir à des titres divers un intérêt spécial.

a) C'est d'abord la chloruration de l'acétate de méthyle $H_3C—C\lessgtr^{O}_{O.CH_3}$ où existent deux groupements $—CH_3$, inégalement placés vis-à-vis de l'oxygène et de là inégalement influencés par cet élément. Or, le chlore exerce ici son action substituante sur le groupement $O—CH_3$ pour former du chloro-acétate de méthylène $H_2C<^{Cl}_{O—CO—CH_3}$ éb. 115° [2]).

---

d'isobutyryle $\overset{H_3C}{H_3C}>CH—COCl$ s'accomplit-elle très aisément, sous l'action d'un léger échauffement et d'une façon très nette. Le produit brut versé dans l'alcool fournit de suite de l'éther chloro-isobutyrique pur $\overset{CH_3}{CH_3}>CCl—CO(OC_2H_5)$ éb. 148°—149°, à l'aide duquel je me propose de réaliser la synthèse de la chlorhydrine en C_6,

$$\overset{CH_3}{CH_3}>CCl—C(OH)<\overset{CH_3}{CH_3}$$

c'est-à-dire de la chlorhydrine éthylénique tétra-méthylée, composé déjà obtenu par la fixation de (HO)Cl sur le tétra-méthyl-éthylène $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$.

Mes prévisions ne se sont pas réalisées: $>CCl$ prend part à la réaction; avec $H_3C—Mg—Br$, on obtient le pentaméthyl-éthanol $(H_3C)_3.C-\overset{|}{C}(OH)—(CH_3)_2$.

Mai 1906.

[1]) La chloruration du chlorure de propionyle $CH_3—CH_2—COCl$ est moins aisée et moins nette que celle du chlorure d'isobutyryle. On en aperçoit la raison. Elle se passe exclusivement dans le groupement intermédiaire $C\overset{|}{H_2}$, voisin de $—COCl$.

[2]) Voir ma note, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXXV (2e sér.), p. 717 (année 1873).

Il y a peu de temps, M. Litterscheid, soumettant à l'action du chlore l'oxyde de méthyle-éthyle monochloré $ClCH_2—O—CH_2—CH_3$ [1]), constatait la formation, comme premier produit de substitution, d'un composé aldéhydique bouillant à 112°—114° et répondant à la formule

$$ClCH_2—O—CHCl—CH_3.$$

La détermination de l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans les molécules carbonées est sans doute une question d'un puissant intérêt au point de vue de la statique moléculaire, mais elle est fort complexe et il me paraît que l'on ne possède pas encore en ce moment des faits précis assez nombreux pour pouvoir déterminer avec sûreté les lois, ou du moins les règles qui la gouvernent dans les diverses circonstances où elle se présente.

L'étude attentive des propriétés des produits directs de la chloruration, des réactions qu'ils subissent et des composés nouveaux qu'ils fournissent, donne des renseignements précieux sur leur composition intime et leur structure, parfois même elle suffit pour les dévoiler. Mais, à mon sens, il serait fort utile, et dans bien des cas nécessaire, que l'on possédât encore les divers produits possibles de la chloruration, préparés, non par la chloruration elle-même, mais par des méthodes autres, d'une incontestable sûreté et ne laissant aucun doute sur la véritable individualité du produit.

En voici un exemple d'une grande simplicité. La nature du dérivé mono-chloré de l'acétate de méthyle, éb. 115°, et répondant à la formule $ClCH_2—O.CO.CH_3$, est révélée par deux faits: l'action de l'eau d'abord qui le transforme

---

[1]) J'ai fait connaître ce composé en 1893; voir ma note Sur les dérivés haloïdes monosubstitués de l'oxyde de méthyle (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXV, 3e sér., pp. 439-449.)

En ce qui concerne Litterscheid, voir Liebig's Annalen der Chemie, t. CCCXXX, p. 118, Ueber die Chlorirung von Chlormethyl-äthyl-äther.

en acide acétique et en méthanal $H_2C=O$ aq. et la différence de ses propriétés avec son isomère le chloro-acétate de méthyle $ClCH_2CO.OCH_3$. Plus tard, j'ai constaté que ce même corps se fait très aisément par la réaction du chlorure d'acétyle $CH_3—COCl$ sur le méthanal $(H_2C=O)_n$ [1]). Aucun doute n'était plus possible.

La connaissance préalable de produits d'une structure nettement établie aide singulièrement à la détermination de la nature des produits directs des substitutions chlorées. Lorsque Litterscheid étudiait l'action du chlore sur l'oxyde de méthyle-éthyle mono-chloré $ClCH_2—O—CH_2—CH_3$, il pouvait savoir, avant toute constatation expérimentale, que le produit initial de cette chloruration, bouillant à 112°—114°, n'était pas le produit bi-chloré symétrique, bi-chloro-méthylé $ClCH_2—O—CH_2—CH_2Cl$; car j'avais fait connaître auparavant ce composé, qui bout à 153°—155° et qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le méthanal $CH_2=O$ aq., en présence de la mono-chlorhydrine éthylénique $(HO)CH_2—CH_2Cl$ [2]).

De la même manière, si le composé que vient de signaler M. Descudé avait été connu en 1893, M. De Sonay n'aurait pas pu se méprendre sur la vraie nature de son méthylal bi-chloré, bouillant à 127°, et le prendre pour le dérivé symétrique $H_2C.(OCH_2Cl)_2$.

C'est le moment d'examiner ce que peut être ce produit. A en juger par ce que rapporte l'auteur de l'action de l'eau sur ce liquide, il doit être constitué principalement, presque exclusivement même, du dérivé bi-chloro-méthylénique $Cl_2C.(OCH_3)_2$. Ce méthylal bi-chloré correspond ainsi au carbonate de méthyle

[1]) Voir Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences). année 1900, p. 52.

[2]) Voir Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXIX (3e sér.), p. 225 (anné 1895).

$OC < \begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$ Eb 90°

$Cl_2C < \begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$ — 127° } + 37°

et sous l'action de l'eau ne peut fournir que de l'alcool méthylique et du gaz carbonique.

Les relations de volatilité que l'on observe entre ces deux composés sont de l'ordre de celles que l'on constate entre d'autres dérivés plus ou moins analogues de composition relative.

$H_3C—CH=O$ Eb. 21°

$H_3C—CHCl_2$ — 59° } + 38°

$OCCl$ Eb. 135°
$OC—OC_2H_5$

Cl_2CCl — 167° } + 32°

$OC—OC_2H_5$

Celles qui existent entre le méthylal et le dérivé bi-chloré $Cl_2C < \begin{matrix}O—\\O—\end{matrix}$ sont aussi du même genre que celles qui se remarquent parfois entre d'autres composés analogues.

$H_2C < \begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$ Eb. 42°

$Cl_2C < \begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$ — 127° } + 85°

$HC_3—CH < \begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ Eb. 104°

$Cl_2HC—CH < \begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ — 184° } + 80°

Mais puisque ce produit a fourni, lors de son hydrolyse, une certaine quantité de méthanal $(H_2C=O)_n$, il faut

admettre qu'il n'est pas homogène et qu'à côté du dérivé chloro-carbonique $Cl_2C.(OCH_3)_2$, il s'y rencontre en certaine quantité, fort faible évidemment, un dérivé bi-chloré renfermant le composant $O.CH_2Cl$, peut-être $H_2C.(OCH_2Cl)_2$ lui-même ou le mixte $ClCH<\begin{matrix}OCH_2Cl\\OCH_3\end{matrix}$. Cela étant, il faut admettre qu'en présence de systèmes rapprochés de composition et voisins, tels que $H_2C<\begin{matrix}O—\\O—\end{matrix}$ et $—OCH_3$, le chlore, comme d'autres réactifs et notamment (HO)Cl, ne porte pas son action sur un seul d'entre eux exclusivement. Cette question mériterait certainement d'être réexaminée expérimentalement; le décès de M. De Sonay me laisse malheureusement peu d'espoir de la voir résoudre pour elle-même, du moins en ce temps-ci, car je ne vois, dans mon personnel actuel, personne que je pourrais engager à aborder une recherche de ce genre.

Quoi qu'il en soit, il est certain, dès à présent, que l'ordre de substitution du chlore à l'hydrogène dans le méthylal n'est pas, comme le fait remarquer d'ailleurs M. Descudé, tel que l'a indiqué autrefois M. De Sonay. J'avoue que si j'ai pu être contrarié de devoir admettre qu'une des assertions de mon ancien assistant était controuvée, car le travail auquel il s'était livré pour y arriver était d'un genre fort pénible et entouré de difficultés réelles, j'ai éprouvé en même temps un sentiment de vraie satisfaction en voyant disparaître des faits en discordance avec les habitudes substituantes ordinaires du chlore.

Il existe entre le méthylal monochloré et l'oxyde de méthyle monochloré les mêmes relations de composition qu'entre les dérivés bi-chlorés symétriques correspondants.

$O<\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}$ Eb. 103° $CH_2<\begin{matrix}OCH_2Cl\\OCH_2Cl\end{matrix}$ Eb. 166°

Différence 63°.

$O<\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix}$ Eb. 59° $CH_2<\begin{matrix}OCH_2Cl\\OCH_3\end{matrix}$.

Avec M. Descudé, j'en conclus que le méthylal monochloré $H_2C<\begin{matrix}OCH_2Cl\\OCH_3\end{matrix}$ doit bouillir aussi à environ une soixantaine de degrés plus haut que l'oxyde de méthyle monochloré, c'est-à-dire vers 120°—125°. Or, M. De Sonay décrit ce corps comme bouillant à 95°.

J'en conclus aussi, avec M. Descudé, que le corps bouillant à 95° doit avoir une autre constitution que celle que lui assigne M. De Sonay. Le chlore doit se trouver dans le groupement $CH_2<\begin{matrix}O—\\O—\end{matrix}$.

On aurait ainsi la série suivante:

$H_2C<\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$ Eb. 42° $\quad ClCH<\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$ Eb. 95° $\quad CCl_2<\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$ Eb. 12

Différence 53°. Différence 32°.

Ces différences décroissantes entre les points d'ébullition sont rationnelles et conformes à ce qui se remarque généralement entre des dérivés de chloruration de cette nature.

M. Descudé a tenté de faire le méthylal monochloré $H_2C<\begin{matrix}OCH_2Cl\\OCH_3\end{matrix}$ par l'addition de $H_2C=O$ à l'oxyde de méthyle monochloré. Il est regrettable que jusqu'ici cette réaction, qui n'a pas pu être achevée, ne lui ait pas fourni ce produit recherché et sûrement prévu.

§ II. — *Sur les composés mono- et poly-méthyléniques.*

A un autre point de vue encore, la note de M. Descudé, avec les faits qu'elle renferme, mérite d'attirer l'attention et m'a grandement intéressé.

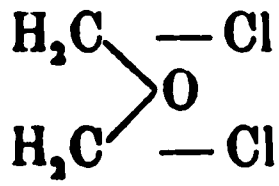
Il y a longtemps que j'ai fait remarquer que l'oxyde de méthylène H_2C+O représente d'une manière parfaite les oxydes métalliques. Nous ne connaissons ceux-ci qu'à l'état de polymères, impossibles à désagréger pour être

ramenés à leur forme normale, mono-moléculaire, d'une volatilité plus grande que les chlorures correspondants [1]).

Le méthanal dans sa forme ordinaire — une poudre blanche, comme de la magnésie ou de l'oxyde de zinc — est un véritable oxyde métallique. Seulement, à l'inverse des oxydes métalliques, il est dépolymérisable et la chaleur le ramène à sa forme normale, mono-moléculaire, un liquide bouillant à — 21° et n'existant comme tel qu'à la faveur de cette température abaissée. A cet oxyde $H_2C=O$, si volatil, correspond un chlorure $H_2C.Cl_2$ qui l'est beaucoup moins, liquide, stable comme tel et bouillant, sous la pression ordinaire, à 42°. Tout cela est normal et régulier.

Comme divers métaux proprement dits, le plomb, le cuivre, le mercure, etc., le méthylène $H_2C=$ forme des combinaisons intermédiaires entre le méthanal, son oxyde $H_2C=O$ et son chlorure $H_2C.Cl_2$, des oxychlorures polyméthyléniques. Ceux-ci, à l'inverse de l'oxyde simple, $H_2C=O$, se présentent dans un état physique que l'on peut regarder comme normal; au point de vue moléculaire, ce sont des liquides incolores et fort odorants comme leurs générateurs simples, moins volatils évidemment que ceux-ci, puisque, renfermant les éléments de chacun d'eux, leur poids moléculaire est plus considérable, et d'autant moins volatils que leur molécule est plus complexe.

On ne connaissait jusqu'ici que le plus simple d'entre ces composés, l'oxy-chlorure bi-méthylénique



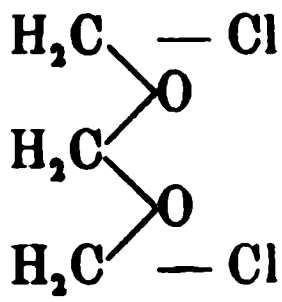
Eb. 105°,

c'est-à-dire l'oxyde de méthyle bichloré symétrique de Regnault.

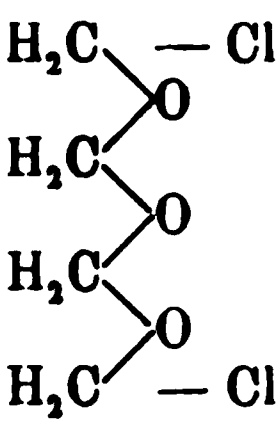
---

[1]) Voir mon mémoire intitulé: Études de chimie moléculaire. Première partie. Oxydes métalliques. Dans les Annales de la Société scientifique de Bruxelles, 3e année, 1879.

Par l'addition du méthanal $H_2C=O$ à ce composé [1]), M. Descudé a réussi à obtenir les dérivés tri- et tétra-méthyléniques



Liquide Eb. 166°; Eb. 65°—67°, pr. 15 m.



Liquide non distillable sous la pression ordinaire.

Eb. 100°—102° sous la pression de 15 m.

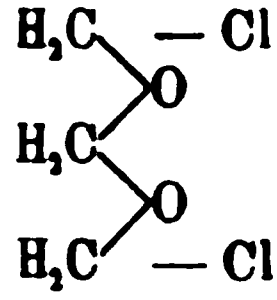
L'oxy-chlorure triméthylénique $(H_2C)_3O_2Cl_2$ n'est autre que le méthylal bichloré symétrique dont il est question dans la note de M. Descudé et qui résulte de l'action de PCl_5 sur le poly-oxyméthylène $(H_2C=O)_n$ [2]), cet oxychlorure triméthylénique correspond exactement à l'oxychlorure triplombique qui constitue l'espèce minérale désignée sous le nom de mendipite

---

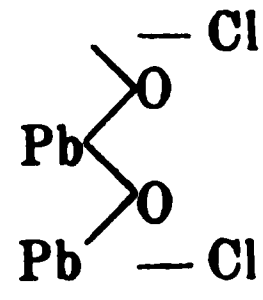
[1]) Il est probable qu'à l'instar des oxydes métalliques qui, comme PbO, HgO, etc., s'ajoutent aisément à leurs chlorures, le méthanal $H_2C=O$ dépolymérisé par $ZnCl_2$ s'ajoutera, dans certaines conditions, au chlorure de méthylène H_2C-Cl_2 pour former l'oxyde de méthyle bichloré symétrique de Regnault $O(CH_2Cl)_2$.

[2]) Dans les poly-oxy-méthylènes $(H_2C=O)_n$ existe, selon toute vraisemblance, du tri-oxy-méthylène $H_2C<\begin{matrix}O-CH_2\\O-CH_2\end{matrix}>O$; à l'inspection de cette formule, on aperçoit de suite que le dérivé $H_2C<\begin{matrix}OCH_2Cl\\OCH_2Cl\end{matrix}$ doit être le produit principal de l'action de PCl_5 sur ce composé polymère. L'action des chlorures et bromures du phosphore, ainsi que de $POCl_3$ et $POBr_3$ sur $(H_2C=O)_n$, mérite d'être reprise et examinée d'une manière approfondie. Dans ma note de 1900 sur cet objet (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, p. 48), j'ai eu surtout en vue de transformer $H_2C=O$ en CH_2Cl_2 et CH_2Br_2.

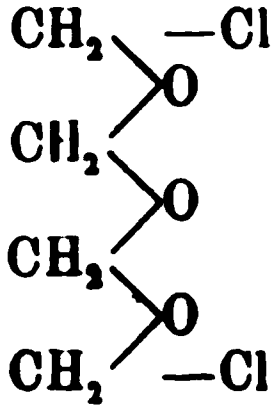
OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA



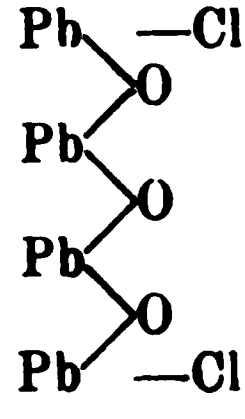
Pb_3O_2Cl



Quant au dérivé tétraméthylénique $(CH_2)_4O_3Cl_2$, on peut le comparer à cet oxy-chlorure de plomb $Pb_4O_3Cl_2$, désigné sous le nom de jaune minéral ou de jaune de Cassel.



$Pb_4O_3Cl_2$



A côté des chlorures méthyléniques, simples ou basiques, se rangent des acétates correspondants, composés volatilisables aussi, et que l'on peut rapprocher de divers acétates métalliques.

Voici les séries des chlorures et des acétates avec leurs points d'ébullition respectifs [1]):

		Différence.			
$H_2C(Cl)_2$	Eb. 42°	63°	128°	$H_2C(O.CO.CH_3)_2$	Eb. 170°
$H_2C(Cl)-O-CH_2Cl$	Eb. 105°	61°	25°	$H_2C(O.CO.CH_3)-O-CH_2(O.CO.CH_3)$	Eb. 208°
$CH_2Cl-O-CH_2-O-CH_2Cl$	Eb. 166°		103° 24° 79°	$H_2C(O.CO.CH_3)-O-CH_2-O-CH_2(O.CO.CH_3)$	Fb. 245°

38° 37°

On aperçoit de suite, à l'inspection de ce tableau, combien est régulière la différence de volatilité entre les

[1]) Sous la pression ordinaire.

chlorures et les acétates correspondants. J'attire particulièremeut l'attention sur la différencc d'élévation dans le point d'ébullition que l'addition de H_2C-O, groupement oxyméthylénique, détermine dans ces deux groupes de composés.

La série mixte des chloro-acétates méthyléniques $(CH_2)_n-O_{n-1}Cl(O\,.\,CO\,.\,CH_3)$ n'est représentée, jusqu'ici, que par le premier dc ces termes: le chloro-acétate mono-méthylénique $H_2C\,.\,Cl(O\,.\,CO\,.\,CH_3)$ éb. 115°.

Les chloro-acétates poly-méthyléniques, comme d'autres composés mixtes, paraissent ne pouvoir être volatilisés comme tels, soit qu'ils se dédoublent dans les deux simples correspondants, soit qu'ils perdent de l'oxyde de méthylène [1]). Cette lacune, dans la série des composés polyméthyléniques, est à regretter: il eût été intéressant de constater quelle élévation dans le point d'ébullition détermine l'addition successive de $H_2C—O$ au chloro-acétate primordial $H_2C\,.\,Cl(C_2H_3O_2)$.

On voit, par tout cela, que les dérivés méthyléniques se rattachent de la manière la plus naturelle aux combinaisons métalliques proprement dites, qu'elles aident à interpréter et à comprendre. Dans le vaste empire du carbone, les composés méthyléniques constituent une des régions les plus fécondes et les plus intéressantes à explorer, et, puisqu'elle en occupe l'entrée, des plus faciles à aborder et des plus importantes au point de vue général. Son étude est loin d'être épuisée, et j'engage M. Descudé, qui s'y est établi depuis longtemps déjà, à s'y maintenir avec persévérance; et pour cela, il lui sera nécessaire d'user tout à la fois de prudence et de courage, car des recherches expérimentales où intervient continuellement le méthanal sont pénibles et malsaines à certains égards. J'ai la confiante

---

[1]) Voir Descudé, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 4 (avril), 1906

certitude que les succès qui ont couronné ses efforts dans le passé ne lui manqueront pas dans l'avenir.

§ III. — *Dérivés éthylidéniques.*

Je ne puis abandonner cet objet sans m'arrêter un instant, avant de terminer, aux composés éthylidéniques $C_2H_3=$.

Les composés éthylidéniques sont les composés méthylèniques mono-méthylés

$$H_2C= \qquad\qquad H_3C-CH=$$

et la série s'en développe d'une manière parallèle, avec des différences atténuées entre les points d'ébullition des composés correspondants.

Ces différences sont de valeur variable, car la méthylation du groupement $H_2C=$ détermine une élévation dans le point d'ébullition du dérivé méthylénique diverse suivant la nature et le poids moléculaire du radical ou des radicaux auxquels est associé $H_2C<$.

Mais la série des dérivés éthylidéniques est bien moins riche que celle des dérivés méthyléniques. Il serait opportun de la compléter; j'estime qu'il y a là un sujet de recherches intéressantes et d'un succès assuré. Les dérivés poly-éthylidéniques manquent aujourd'hui totalement, sauf un seul, l'oxy-chlorure d'éthylidène. Il est bien remarquable que l'addition d'une molécule d'aldéhyde $CH_3-CH=O$ à la molécule du chlorure éthylidénique détermine une élévation dans le point d'ébullition du même ordre, — si l'on tient compte de la différence des poids moléculaires — que celle de l'addition d'une molécule de méthanal $H_2C=O$ au chlorure de méthylène.

$$\left.\begin{array}{ll} H_2C-Cl_2 & \text{Eb. } 42° \\ H_2C\begin{array}{l}\diagdown\\\diagup\end{array}O\begin{array}{l}\diagup\\\diagdown\end{array}CH_2Cl & \text{Eb. } 105° \end{array}\right\rangle +63° \qquad \left.\begin{array}{ll} H_3C-CH.Cl_2 & \text{Eb. } 60° \\ H_3C-CH(Cl)-O-CH(Cl)-CH_3 & \text{Eb. } 117° \end{array}\right\rangle +57°$$

Cette concordance démontre l'équivalence de ces deux ordres de composés et fait présager le succès de recherches entreprises dans le but de compléter la série des dérivés poly-éthylidéniques.

Parmi les dérivés éthylidéniques, il en est un dont l'existence mérite d'être rappelée à l'occasion de la question que j'ai dû toucher plus haut de l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans l'oxyde de méthyle et le méthylal.

C'est l'éther mono-chloré secondaire $CH_3—CHCl(O.CH_2.CH_3)$ éb. 97—98°. La nature de ce composé ne prête à aucun doute, car il est le produit de l'éthérification chlorhydrique du glycol éthylidénique oxy-éthylé $CH_3.CH<^{OH}_{OC_2H_5}$, — en réalité de l'action de HCl sur $CH_3.CH=O + (HO)C_2H_5$ en quantités équimoléculaires. — Or, la formation de ce composé, d'ordre secondaire $HC—Cl$, représente la première phase de l'action substituante directe du chlore sur l'éther ordinaire $H_3C-CH_2.O.CH_2-CH_3$. Cela est conforme aux habitudes substituantes de cet élément. Mais la suite de son action se présente sous un autre aspect. Il se forme ultérieurement, non le dérivé correspondant du second radical éthyle, c'est-à-dire l'éther bi-chloré bi-secondaire symétrique $H_3C—CHCl—O—CHCl—CH_3$, dont il a été question plus haut [1]), ou son isomère $CH_3—CCl_2—(O.CH_2—CH_3)$, mais l'éther bi-chloré primaire et secondaire $ClCH_2—CHCl—O—CH_2—CH_3$, éb. 145°, produit dont la structure est bien établie par la nature de ses dérivés aussi bien que par son mode de formation, par la réaction de HCl gaz sur l'aldéhyde monochlorée $ClCH_2—CH=O$ en présence de l'alcool $H_5C_2.OH$. On voit que l'action substituante du chlore s'est concentrée sur un seul des deux

[1]) Produit de l'action de HCl gaz sur l'aldéhyde $H_3C—CH=O$.

groupements $CH_3—CH_2—$ et qu'en présence du système $H_3C—\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}—O—CH_2$, le chlore a exercé son action sur le groupement CH_3 et non exclusivement en un seul point, sur $—CH_2.O$. Cette disposition rappelle ce qui se passe lors de la réaction du chlore sur l'oxyde de méthyle mono-chloré $H_3C—O—CH_2Cl$, où il se forme de l'oxyde de méthyle bi-chloré symétrique $ClCH_2—O—CH_2Cl$ éb. 105°, comme l'a constaté directement M De Sonay et après lui Litterscheid [1]), comme cela résultait d'ailleurs des expériences anciennes de Regnault.

Le temps, avec les faits nouveaux qu'il amène, mettra, on peut en avoir le confiant espoir, les chimistes à même de s'orienter dans cette question, qui intéresse la pratique autant que la théorie.

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, t CCCXXX, p. 115 (année 1903)

Sur le penta-méthyl-éthanol $(H_3C)_3—C—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}—(CH_3)_2$ et l'hexaméthyl-éthane $(H_3C)_3—C—C(CH_3)_3$ [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Communication préliminaire.

La méthylation de l'éthane et des composés qui s'y rattachent détermine une série nombreuse de combinaisons dont l'étude comparative offre un haut intérêt, à tous les points de vue.

Je viens faire connaître dans cette note deux composés de ce groupe, éclos dans ces derniers temps dans mon laboratoire.

A. — Le penta-méthyl-éthanol $(H_3C)_3—C—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}—(CH_3)_2$.

Dans le but d'obtenir la mono-chlorhydrine de la pinacone $(H_3C)_2—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}—(CH_3)_2$, c'est-à-dire l'hydroxy-chlorure du tétra-méthyl-éthylène, on a fait réagir le chloro-isobutyrate d'éthyle $(H_3C)_2—CCl—CO—(OC_2H_5)$ sur le méthyl-bromure de magnésium, $H_3C—Mg—Br$, en solu ion éthérée. La réaction se passe fort bien: après le traitement ordinaire et l'expulsion de l'éther, il reste un liquide qui, après quelque temps, se prend en une masse

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 5, pp. 256-261, 1906.

cristalline. Ce corps a été pris d'abord pour le produit cherché. Mais il ne renferme pas de chlore. Ce n'est autre chose que l'hydrate du penta-méthyl-éthanol $\left[(H_3C)_3 . C - \underset{\underset{OH}{|}}{C} - (CH_3)_2\right] H_2O$, composé qu'a fait connaître, en 1875, Butlerow [1]). Il l'avait obtenu laborieusement par la réaction du zinc-méthyle $(H_3C)_2Zn$ sur le chlorure d'acétyle tri-méthylé $(H_3C)_3—C—COCl$.

Contrairement à ce qui se passe dans la réaction du méthyl-brommure de magnésium sur les éthers mono-, bi- et tri-chlorés de l'acide acétique, où le chlore n'est pas atteint, celui du chloro-isobutyrate d'éthyle $(H_3C)_2—CCl—CO(OC_2H_5)$ a réagi à la façon du chlore des éthers haloïdes et, en même temps que —O— du composant éther-sel $\underset{|}{OC}—OC_2H_5$, a été remplacé par CH_3. Il n'y a là rien qui doive étonner.

La réaction que je viens de signaler permet d'obtenir fort aisément et avec un rendement excellent l'éthanol penta-méthylé $(H_3C)_3—C—\underset{\underset{OH}{|}}{C}—(CH_3)_2$, qui est, à divers titres, un produit fort intéressant. J'ai la confiance qu'il sera utilement employé, comme je me propose de le faire, à des réactions synthétiques variées.

L'éther chloro-isobutyrique $(H_3C)_2—CCl—CO(OC_2H_5)$, dont il dérive, s'obtient lui-même fort aisément. J'ajoute que le bromo-isobutyrate d'éthyle, dont les aptitudes réactionnelles doivent être encore plus prononcées, est dès maintenant un produit commercial [2]).

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXVII, p. 176.

[2]) Dans une prochaine communication, je ferai connaître deux autres réactions aboutissant à la formation synthétique du pentaméthyl-éthanol:

a) Pinacoline $(CH_3)_3—C—CO—CH_3$ sur $CH_3 . Mg . Br$.

b) Acétone $(CH_3)_2 . CO$ sur $(CH_3)_3 . C . Mg . X$.

31 mai 1906.

B. — L'HEXA-MÉTHYL-ÉTHANE $(H_3C)_3—C—C—(CH_3)_3$.

Cet hydrocarbure, d'une composition si originale, constitue le produit accessoire de la préparation synthétique de l'alcool pinacolique $(H_3C)_3C—CH(OH)—CH_3$, par la réaction de l'aldéhyde acétique $H_3C—CH=O$ sur le composé magnésien de l'éther bromhydrique $(H_3C)_3—CBr$ du tri-méthyl-carbinol, en solution éthérée. Cette réaction n'est pas d'un excellent rendement en alcool; elle est encore moins rémunératrice en cet hydrocarbure, qui ne se forme, on le devine, dans ces conditions, qu'en fort minime quantité et qui est relativement malaisé à saisir et à isoler [1]).

Dans les éthers haloïdes du penta-méthyl-éthanol $(H_3C)_3—C—\underset{\underset{OH}{|}}{C}—(CH_3)_2$, les corps halogènes, comme l'a déjà fait remarquer BUTLEROW, jouissent d'une aptitude réactionnelle très prononcée; il en est de même dans les éthers haloïdes du tri-phényl-méthanol $(H_5C_6)_3—C(OH)$.

---

[1]) Depuis plusieurs mois, on s'est occupé dans mon laboratoire de la préparation synthétique de l'alcool pinacolique $(H_3C)_3—C—CH(OH)—CH_3$, par la réaction de l'aldéhyde acétique $CH_3—CHO$ sur le composé magnésien du bromure de butyle tertiaire $(H_3C)_3—CBr$, dissous dans l'éther.

Le mémoire, intitulé: Résultats complémentaires sur la constitution de la pinacoline et de ses dérivés, présenté par M. DELACRE à la séance de janvier et inséré dans le numéro du Bulletin de ce mois, constate qu'il s'est occupé aussi de cet objet. Je n'ai pas assisté à la séance de la Classe des sciences du 6 janvier de cette année et n'ai eu connaissance que beaucoup plus tard du fort intéressant mémoire de mon savant confrère. D'après ce que je lis à la page 36, je vois que M. DELACRE a rencontré également dans les opérations qu'il a faites le produit accessoire qui est l'hexa-méthyl-éthane $(H_3C)_3—C—C—(CH_3)_3$.

Mais il y a lieu de croire, ajoute-t-il, que c'est également un produit de condensation de l'aldéhyde. A la séance du 3 mars de cette année, au cours d'une conversation sur cette synthèse, j'ai eu l'occasion de renseigner M. DELACRE sur la nature de ce produit cristallisé, qui ne pouvait pas échapper à un expérimentateur aussi attentif et aussi habile que mon savant collègue de Gand.

Aussi je ne doute pas que la réaction du bromure d'éthyle penta-méthylé $(H_3C)_3—C(Br)—C—(CH_3)_2$, si aisé à obtenir, sur le méthyl-bromure de magnésium en solution éthérée, ne fournisse ce nouvel hydrocarbure en C_8 aisément et dans des conditions très avantageuses [1]).

L'hexa-méthyl-éthane constitue un corps solide, incolore, cristallisant de sa solution éthérée refroidie en lamelles barbelées comme le chlorhydrate ammonique. Son odeur camphrée est très pénétrante.

Il fond en tube capillaire scellé à 103°—104° et bout fixe à 106°—107° sous la pression de 763 millimètres.

Sa tension de vapeur est considérable; aussi disparaît-il rapidement à l'air libre dès la température ordinaire.

A 14°, introduit dans le vide barométrique, il détermine une dépression de 20 millimètres dans la colonne mercurielle. Sa densité de vapeur, déterminée dans le tube de Hofmann, a été trouvée égale à 3.93. La densité calculée est 3.94.

L'éthane hexa-méthylé complète la série de méthylation symétrique et double de l'éthane:

$H_3C—CH_3$	Eb. vers — 90°
$H_3C—CH_2—CH_2—CH_3$	Eb. vers + 1°
H_3C / H_3C > $CH—CH$ < CH_3 / CH_3	Eb. + 58°
H_3C / $H_3C—$ > $C—C$ < $—CH_3$ / H_3C / CH_3	Eb. + 106°

Comme le méthane tétra-méthylé $(H_3C)_4.C$, l'hexa-méthyl-éthane se fait remarquer par son aptitude à prendre l'état cristallin, plus développée encore que dans son congénère en C_5, puisqu'il est solide à la température ordinaire.

---

[1]) Cette réaction a été réalisée depuis la communication de cette note préliminaire.

31 mai 1906.

Il n'en peut être autrement, ce corps renfermant deux systèmes $(C--)_3—C$.

La série de méthylation de l'éthane dans un de ses composants $—CH_3$ est complète aussi:

$H_3C—CH_3$	Eb. vers — 90°
$H_3C-CH_2—CH_3$	Eb. — 45°
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_3$	Eb. vers + 1°
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!C-CH_3$	Eb. + 9°

Des trois dérivés intermédiaires, les deux premiers existent en ce moment:

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_3$	Eb. 30°—31°
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!C-CH_2-CH_3$	Eb. 48°5 [1])
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!C-CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	Encore inconnu.

Les deux derniers termes devraient être faits synthétiquement.

En terminant, je tiens à constater toute la part qui revient à mon assistant, M. Auguste De Wael, dans la réalisation de ces expériences.

[1]) Markownikoff, Des pétroles du Caucase (Berichte, etc. t. XXXII, p. 1445. Année 1899).

Du chlorure d'acétyle et de l'acide chlorhydrique en tant que réactifs différentiels des alcools mono-atomiques aliphatiques de divers genres [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Dans une note insérée dans le Bulletin du mois de décembre dernier, j'ai proposé le chlorure d'acétyle $H_3C—COCl$ comme réactif différentiel des alcools mono-atomiques aliphatiques. Les alcools primaires et secondaires en sont transformés en acétates avec dégagement d'acide HCl gazeux, tandis que les alcools tertiaires deviennent des éthers chlorhydriques avec formation d'acide acétique libre.

C'est ainsi que les choses se passent dans la réaction de ce même composé avec la potasse caustique [2]).

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 4, pp. 261-280, 1906.

[2]) Voici le détail d'une expérience que j'ai retrouvée dans mon journal de laboratoire à la date du 6 juin 1902. Dans $2_{gr}95$ de chlorure d'acétyle, on a introduit $2_{gr}15$ de potasse caustique pure, réduite en poudre; il n'en fallait théoriquement que $2_{gr}14$

La masse solide restante, après dessiccation dans le vide à chaud, pesait $2_{gr}9$. Pour du chlorure de potassium, il en aurait fallu $2_{gr}80$ et pour de l'acétate $3_{gr}70$. Pour un mélange équimoléculaire des deux sels, on aurait recueilli $3_{gr}25$ de produit solide. Il n'y a donc aucun doute à avoir sur sa nature; la titration de ce sel a constaté en outre $2_{gr}7$ de chlorure de potassium.

Je me propose de faire voir dans la présente note que cette réaction ne se borne pas à certains cas particuliers, isolés, mais qu'elle est bien générale.

Je mentionnerai d'abord l'alcool méthylique et ses trois dérivés de méthylation:

$H_3C—OH$	Alcool	méthylique.
$H_3C—CH_2—OH$	—	éthylique.
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!CH(OH)$	—	isopropylique.
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C—\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!C—OH$	—	pseudo-butylique.

Je signale en second lieu les quatre groupes, de trois alcools chacun, un primaire, un secondaire et un tertiaire, qui correspondent à l'alcool éthylique $H_3C—CH_2(OH)$, le plus simple des alcools poly-carbonés, par la méthylation opérée soit dans le composant alcool $H_2C(—OH)$, soit dans le groupement hydrocarbure $—CH_3$.

Tous ces alcools existent aujourd'hui.

Premier groupe: $—CH_3$ *intact.*

$H_3C—CH_2(OH$	Eb. 78°	
$H_3C—CH(OH)—CH_3$	Eb. 82°-83°	+ 4° à 5°
$H_3C—C(OH)<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	Eb. 82°	± 0°

Deuxième groupe: $H_3C—$ *mono-méthylé*, $H_3C—CH_2—$.

$H_3C—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 97°	
$H_3C—CH_2—CH(OH)—CH_3$	— 99°	+ 2°
$H_3C—CH_2—C(OH)<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	— 102°	- 2° à 3

Troisième groupe: H_3C—bi-méthylé, $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH-$

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH-CH_2(OH)$ Eb. 108°

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH-CH(OH)-CH_3$ Eb. 112° } + 4°

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH-C(OH)<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ Eb. 116°-117° } 4 + à 5°

Quatrième groupe: H_3C—tri-méthylé, $\begin{matrix}H_3C\\H_3C-\\H_3C\end{matrix}>C-$

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C-\\H_3C\end{matrix}>C-CH_2(OH)$ Eb. 113°—114°

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C-\\H_3C\end{matrix}>C-CH(OH)-CH_3$ Eb. 120°—121° } 6° à 8°

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C-\\H_3C\end{matrix}>C-C(OH)<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ Eb. 132° } + 10° environ. [1])

---

[1]) J'ai tenu à indiquer les points d'ébullition des alcools qui se rangent dans ces divers groupes, parce que de leur rapprochement sortent des observations dignes d'intérêt:

a. Dans le premier groupe, celui de l'alcool lui-même (différences 4 à 5 et ± 0), l'influence de la diminution progressive du coefficient d'association du chef de la méthylation du composant H_3C-OH l'emporte sur celle de l'augmentation progressive du poids moléculaire;

b. Il n'en est pas ainsi dans chacun des trois derniers groupes, renfermant les systèmes H_3C-CH_2, $(H_3C)_2-CH$ et $(H_3C)_3-C-$; la méthylation progressive du composant alcool H_3C-OH s'accompagne d'une élévation constante et progressive dans le point d'ébullition;

c. On remarquera enfin que celle-ci est d'autant plus considérable que la méthylation du groupement H_3C- est plus complète.

Dans chacun de ces groupes, l'alcool primaire $H_2C(OH)$, y compris évidemment l'alcool méthylique $H_3C—OH$, et l'alcool secondaire $HC(OH)$, soumis à l'action du chlorure d'acétyle, fournissent exclusivement [1]) l'acétate $C_nH_{2n+1}(C_2H_3O_2)$ et du gaz chlorhydrique HCl, alors que l'alcool tertiaire $—C(OH)$ se transforme en son éther chlorhydrique avec mise en liberté d'acide acétique.

J'attire particulièrement l'attention sur les trois alcools qui constituent le quatrième groupe, renfermant le système $(H_3C)_3—C—$.

L'alcool primaire $(H_3C)_3—C—CH_2(OH)$, ou triméthyl-éthanol, a été soumis à l'action du chlorure d'acétyle par son auteur lui-même, M. L. Tissier. Voici ce qu'il en dit:

„L'acétate de triméthо-éthyle a été obtenu, soit en chauffant directe-
„ment l'acide acétique cristallisable et l'alcool triméthyl-éthylique en
„tube scellé pendant plusieurs jours, ainsi que nous l'avons indiqué
„pour la mesure des vitesses d'éthérification, soit par la réaction
„du chlorure d'acétyle sur l'alcool, ce qui donne d'excel-
„lents résultats.

„A une molécule d'alcool triméthyl-éthylique, placée dans un ballon

---

[1]) On trouve la mention suivante dans le Traité de chimie organique de Kolbe, qui fut en son temps un si excellent ouvrage, au point de vue objectif [1]):

„Mit Alkoholen zusammengebracht, erzeugt dasselbe (Acetylchlorid)
„unter Salzsäureentwickelung die neutralen essigsäuren Aether; ein
„Theil des bez. Alkohols geht durch die reichlich entbundene Salzsäure
„in Alkylchlorid über."

La formation simultanée d'un éther acétique et d'un éther chlorhydrique, plus exactement d'un composé mixte qui est tout cela à la fois, est exacte en ce qui concerne des alcools poly-atomiques. Mais il n'en est pas ainsi en ce qui concerne les alcools mono-atomiques aliphatiques dont je m'occupe ici, ceux que visait évidemment l'ouvrage de Kolbe.

[1]) Deuxième édition, par M. E. Von Meyer, t. I, p. 564 année 1880.

„entouré d'eau glacée, on ajoute lentement et goutte à goutte, au „moyen d'un entonnoir à robinet, un peu plus d'une molécule de „chlorure d'acétyle.

„On achève la réaction en chauffant pendant quelques instants au „réfrigérant à reflux, et, après refroidissement, le contenu du ballon „est traité par l'eau.

„L'éther qui surnage est décanté, lavé avec un peu d'eau alcaline „séché sur du chlorure de calcium et rectifié. Il bout à 126°." [1])

La réaction du chlorure d'acétyle sur l'alcool de TISSIER est d'autant plus intéressante à noter que sous l'action de l'acide chlorhydrique et des hydracides halogénés HBr, HI, cet alcool fournit non ses éthers haloïdes, $(H_3C)_3—C—CH_2X$, mais ceux de son isomère, le diméthyléthyl-carbinol $(H_3C)_2—C(OH)—CH_2—CH_3$. Avec de chlorure d'acétyle, celui-ci fournit son éther chlorhydrique $(H_3C)_2—CCl—CH_2—CH_3$. Eb. 86°.

L'alcool secondaire $(H_3C)_3—C—CH(OH)—CH_3$, le triméthyl-isopropanol 1—1—1, ou l'alcool pinacolique de FRIEDEL — fournit son acétate (éb. 143°) d'une manière nette, avec le chlorure d'acétyle. [Voir ma note du mois de décembre dernier] [2]).

L'alcool tertiaire $(H_3C)_3—C—C(OH)—(CH_3)_2$, le pentaméthyl-éthanol de BUTLEROW, dont je viens de réaliser aisément la synthèse à l'aide du chloro-isobutyrate d'éthyle $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C.Cl—CO(OC_2H_5)$, se transforme aussi intégralement en son chlorure, si caractéristique $(CH_3)_5—C_2Cl$, sous l'action du chlorure acétique.

Voici le détail de l'opération précise qui a été faite:

On a pris 6 grammes de son hydrate $[(H_3C)_3—C—C(OH)—(CH_3)_2] + H_2O$ [3]). On a fait tomber, petit à petit, sur

---

[1]) Annales de chimie et de physique, t. XXIX, 6e sér., pp. 364 et 365 (année 1893).

[2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences; 1905, p. 547. — Ce Recueil t. XXV, p. 146.

[3]) Dans BEILSTEIN, Organische Chemie (3e éd.), t. I, p. 237, cet hydrate est renseigné avec la formule $5C_7H_{16}O + H_2O$. Cette erreur n'est pas corrigée.

cette masse solide, placée dans un petit ballon maintenu dans de l'eau froide, 15 grammes de chlorure d'acétyle, ce qui constitue un léger excès. L'eau d'hydratation étant d'abord atteinte, et l'alcool lui-même fondant à 17°, selon BUTLEROW, la masse solide commence par se fondre et il se dégage du gaz chlorhydrique. La réaction étant terminée, la masse liquide a été versée dans de l'eau pour séparer l'acide acétique formé. Le résidu solide, chlorure $(CH_3)_5—C_2Cl$, essoré et séché mécaniquement, pesait $6^{gr}5$. Pour du chlorure, il en aurait fallu $6^{gr}456$ et pour de l'acétate, $7^{gr}584$. Ce produit solide, cristallisé de l'éther par évaporation spontanée, constitue un corps incolore, sublimable en tube ouvert sans se fondre, et se fondant en tube capillaire scellé vers 130°. C'est du chlorure pur, absolument identique à celui que BUTLEROW a obtenu de son alcool par l'action de PCl_5 et où le chlore présente une aptitude réactionnelle si remarquable.

Le penta-méthyl-éthanol se transforme donc, sous l'action du chlorure acétique, intégralement et exclusivement en son chlorure $(H_3C)_3—C—CCl—(CH_3)_2$.

Voici encore quelques autres alcools tertiaires qui ont été soumis à l'action du chlorure d'acétyle, en se transformant en leurs éthers chlorhydriques:

a) Le méthyl-di-éthyl-carbinol $H_3C—C(OH)—(C_2H_5)_2$ [1]);

b) Le di-méthyl-propyl-carbinol $C_3H_7—C(OH)—CH_3)_2$ [2]);

c) Le triphényl-carbinol $(C_6H_5)_3—C(OH)$ [3]).

---

[1]) Cet alcool a été fait par la réaction de $H_3C—CO(OCH_3)$ sur l'éthyl-bromure de magnésium dans l'éther. Le rendement est d'au moins 60°/$_c$. Son chlorure bout à 119°, p. 768 mm.

[2]) Eb. 122°—123°, produit de la réaction du butyrate normal d'éthyle $H_3C—CH_2—CH_2—CO(OC_2H_5)$ sur le méthyl-bromure de magnésium. Opération très avantageuse.

[3]) G. GOMBERG et G. T. DAVIS, Berichte, etc., t. XXXVI, p. 3925 (année 1903). Indications précises.

L'action du chlorure d'acétyle sur le triphényl-carbinol a toute une histoire. Elle est trop intéressante et trop instructive, à certains égards, pour que je ne la rapporte pas ici succinctement.

Ce qui est bien remarquable, c'est que le produit de MM. Allen et Kölliker, fusible à 99° et constituant selon eux l'acétate, a été analysé et a fourni des chiffres qui pouvaient être regardés comme assez satisfaisants pour l'acétate. Les voici, en regard des chiffres correspondant à l'acétate et au chlorure de triphényl-carbinol.

Analyses de MM. Allen et Kölliker:

	I	II	III	IV
C % . . .	83.07	82.72	83.00	83.42
H	5.66	5.75	5.82	5.97

	$(C_6H_5)_3.C(O.CO.CH_3)$	$(C_6H_5)_3.C.Cl$
C %	83.44	81.86
H	5.96	5.35
Cl		12.74

On remarquera que MM. Allen et Kölliker ne renseignent pas de chlore dans leur produit. C'est ce chlore

---

W. Hemilian, l'auteur du triphényl-carbinol $(C_6H_5)_3—C(OH)$ en 1874, a fait réagir le chlorure acétique sur ce remarquable alcool tertiaire [1]). Plus tard, en 1885, pour obtenir l'acétate, Allen et Kölliker ont substitué à l'alcool lui-même son dérivé éthylique $(C_6H_5)_3—C(OC_2H_5)$ [2]). Enfin, Herzig et Wengraf sont revenus, en 1901, pour obtenir cet acétate, à la méthode d'Hemilian, comme étant plus favorable [3]).

C'est en 1903 seulement que MM. Gomberg et G.-T. Davis ont fait connaître le véritable acétate du triphényl-carbinol $(C_6H_5)_3—C(O—CO—CH_3)$, qu'ils ont obtenu par la réaction du triphényl-méthane mono-chloré $(C_6H_5)_3—CCl$ sur l'acétate d'argent, loin de toute eau. C'est un solide cristallin, se fondant fixe à 87°-88°. Ces auteurs ont de plus constaté que l'acide HCl transforme le triphényl-carbinol, en présence de l'acide acétique, en son chlorure $(C_6H_5)_3—CCl$ et que celui-ci résulte encore de l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther éthylique $(C_6H_5)_3—C(OC_2H_5)$, réaction d'Allen et Kölliker.

[1]) Berichte, t. VII, p. 1207 (année 1874).
[2]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CCXXVII, p. 116.
[3]) Monatshefte für Chemie, t. XXII, p. 612.

qui, absorbé en partie par la potasse caustique, a grossi le chiffre du carbone pour le rapprocher de ce qu'il est dans l'acétate. On remarquera encore que, contrairement à ce qui arrive généralement, les chiffres pour l'hydrogène sont, sauf le dernier, trop faibles pour cet éther, mais sont acceptables pour le chlorure.

Le poids moléculaire de l'acétate est 302, celui du chlorure est seulement 278.5. C'est en réalité le composé qu'ils ont eu en mains, renfermant une petite quantité d'un autre dérivé du $(C_6H_5)_3$—CH. Le $(C_6H_5)_3$. CCl pur fond à 111°.

Si je rapporte ces détails, ce n'est pas pour critiquer le travail de MM. Allen et Kölliker, qui est, en somme, bien fait, mais pour montrer la difficulté qu'il y a parfois à obtenir des corps vraiment purs et l'insuffisance d'analyses quantitatives pour constater en certains cas l'individualité réelle des corps composés.

Une détermination du poids moléculaire de la combinaison analysée par ces chimistes allemands aurait suffi pour redresser leurs appréciations.

Il existe une série d'alcools mono-atomiques, de divers genres, se rattachant à l'alcool propylique $H_3C-(CH_2)-CH_2-(OH)$ et correspondant à la série dont j'ai parlé plus haut, qui se rattache à l'alcool éthylique. L'intérêt qu'elle présente, c'est que, dans les divers termes qui la constituent, le composant alcool, $-CH_2)OH)$, $\overset{|}{C}H(OH)$ ou $-\overset{|}{C}(OH)$, est séparé du fragment $-CH_3$ et de ses dérivés de méthylation, H_3C-CH_2, $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH$ et $(CH_3)_3.C-$, par un groupement intercalaire $>CH_2$.

On pourrait croire que l'écartement de ces deux fragments dans la molécule pourrait déterminer une modification dans la manière d'agir du composant alcool vis-à-vis de CH_3—COCl. On est autorisé à dire que cette supposition n'est pas fondée.

Voici les divers termes de cette série dérivée de l'alcool en C_3:

Premier groupe: $-CH_3$ intact.

$H_3C-CH_2-CH_2(OH)$	Eb.	97°	+ 2°
$H_3C-CH_2-CH(OH)\ CH_3$	Eb.	99°	+ 3° à 4°
$H_3C-CH_2-C(OH)-(CH_3)_2$	Eb.	102°—103°	

Deuxième groupe: $-H_3C$ mono-méthylé H_3C-CH_2-

$(H_3C-CH_2)-CH_2-CH_2(OH)$	Eb.	116°	+ 2°
$(H_3C-CH_2)-CH_2-CH(OH)-CH_3$	Eb.	118°	+ 4°
$(H_3C-CH_2)-CH_2-C(OH)-(CH_3)_2$	Eb.	122°	

Troisième groupe: H_3C- bi-méthylé $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH-$

$\left(\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH\right)-CH_2-CH_2(OH)$	Eb.	130°	± 0
$(H_3C)_2.CH-CH_2-CH(OH)-CH_3$	Eb.	130°—131°[1]	± 0
$(H_3C)_2.CH-CH_2-C(OH)-(CH_3)_2$	Eb.	vers 13°	

Quatrième groupe: $-H_3C-$ tri-méthylé $\begin{matrix}H_3C\\H_3C-\\H_3C\end{matrix}>C-$

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C-\\H_3C\end{matrix}>C-CH_2-CH_2(OH)$	Eb.	143° [2]
$(H_3C)_3.C-CH_2-CH(OH)-CH_3$		à faire.
$(H_3C)_3C-CH_2-C(OH)-(CH_3)_2$		à faire)[3].

---

[1]) Eb. 132°; de l'aldéhyde isovalérique sur $CH_3.Mg.Br$.

[2]) M. Delacre, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1906 (janvier), p. 20.

[3]) J'ai indiqué à côté de ces alcools leurs points d'ébullition; on remarquera que dans cette série la méthylation exerce sur la volatilité une influence autre que celle constatée dans la série qui se rattache à l'éthanol.

Les corps du premier, du deuxième et du troisième groupe, soumis à l'action du chlorure d'acétyle, se sont comportés ainsi qu'il a été indiqué, fournissant des éthers acétiques, alors qu'ils sont primaires ou secondaires, des éthers chlorhydriques, alors qu'ils sont tertiaires.

L'acétate de l'éthyl-carbinol tri-méthylé $[(H_3C)_3C—CH_2]—CH_2(OH)$ existe, mais il a été obtenu par la réaction de son éther bromhydrique sur l'acétate potassique.

Je tiens à faire remarquer que la présence d'un autre alcool, même en quantité considérable, vis-à-vis d'un alcool tertiaire ne modifie pas, dans la nature de son résultat, l'action du chlorure acétique sur celui-ci. Voici le détail de deux opérations de ce genre, qui paraîtront certainement très concluantes:

a) Alcool primaire et alcool tertiaire isomères:

Huit grammes d'alcool isobutylique $(H_3C)_2—CH—CH_2(OH)$ ont été mélangés à 8 grammes de tri-méthyl-carbinol $(H_3C)_3—C(OH)$, soit $^1/_{10}$ de molécule de chacun. On a fait tomber ce mélange, goutte à goutte, dans 20 grammes de chlorure d'acétyle — quantité qui représente un leger excès — renfermés dans un petit ballon bien refroidi. Il se dégage du gaz HCl.

Après un jour, le liquide a été versé dans de l'eau. La couche surnageante, directement recueillie, pèse 23 grammes. Il en faudrait 22.5 gr. pour le mélange équimoléculaire de chlorure et d'acétate correspondant à 16 grammes du mélange des alcools. A ce liquide, on a ajouté quelques fragments de K_2CO_3 fondu, et il a été soumis, après dessiccation, à la distillation. Du liquide a commencé à passer vers 50°; la portion qui a passé jusqu'à 55° pesait 7 grammes. De 55° à 110°, on a recueilli 2 grammes; de 110° à 117°-118°, on a recueilli 12 grammes de liquide. Donc au total 21 grammes.

L'acétate d'isobutyle $(CH_3)_2—CH—CH_2(O—CO—CH_3)$ bout à 116°-117°. Il devrait s'en former 12.54 gr.

Le chlorure de butyle tertiaire $(HC_3)_3$—CCl bout à 52°-53°. Il devrait s'en former 10 grammes.

b) Alcool secondaire et alcool tertiaire isomères. Il s'agit de l'alcool pinacolique de Friedel $(H_3C)_3$—C—CH(OH)—CH_3 et du di-méthyl-isopropyl-carbinol $(CH_3)_2CH$—C(OH)—$(CH_3)_2$. (Poids moléculaire: 102.)

On a pris 10 grammes de chacun de ces alcools, soit $^1/_{10}$ de molécule. Leur mélange a été introduit goutte à goutte dans 20 grammes de chlorure d'acétyle. Il n'en faudrait théoriquement que 16 pour $^2/_{10}$ de molécule.

Le mélange s'échauffe et il se dégage de l'acide chlorhydrique; on l'a chauffé enfin pendant environ un quart d'heure dans de l'eau tiède, puis on l'a versé dans de l'eau froide pour faire disparaître l'acide acétique. La couche surnageante, lavée et desséchée sur du chlorure de calcium, pesait 25 grammes. Pour du chlorure seul, $C_6H_{13}Cl$, il en aurait fallu 24 grammes; pour de l'acétate seul, il en aurait fallu 28.8 grammes, et pour un mélange équimoléculaire des deux éthers, il en aurait fallu 26.4 grammes.

Il faut remarquer que l'acétate pinacolique $(H_3C)_3$—C—$CH(C_2H_3O_2)$—CH_3 bout à 143° sous la pression ordinaire, et l'éther chlorhydrique du di-méthyl-isopropyl-carbinol $(H_3C)_2$—CH—CCl—$(CH_3)_2$, à 111°—112°. La distillation de la masse liquide obtenue a démontré qu'elle était formée du mélange de ces deux éthers. Après quelques rectifications à l'appareil à colonnes, on a obtenu 9 grammes d'un éther chlorhydrique bouillant au-dessous de 116°, principalement à 112°; 2 grammes de liquide passant de 116° à 135° et 13 grammes passant au delà et constitués par de l'acétate pinacolique. Les quantités théoriques de chlorure et d'acétate formés qu'il aurait fallu recueillir, dans une expérience où la rectification eût atteint la perfection théorique, sont respectivement 12 grammes et 14.4 grammes.

Je suis autorisé à conclure de ces expériences que chacun de ces alcools a réagi dans chacune d'elles comme s'il était seul.

Une expérience qui eût été en apparence plus facile à

réaliser et plus concluante est celle de l'action du chlorure d'acétyle sur un mélange équimoléculaire du penta-méthyl-éthanol de BUTLEROW et de l'un ou l'autre alcool primaire ou secondaire en C_7 : $C_7H_{15}(OH)$.

Le chlorure $(CH_3)_5—C_2Cl$ est solide et fond vers 130°. Il paraît facile au premier abord de le recueillir intégralement. Je n'ai pas tenté cette expérience, parce que le BUTLEROW $(CH_3)_5—C_2Cl$, possédant une tension de vapeur très considérable, m'a paru n'être pas susceptible d'être séparé par la distillation de l'acétate en C_7 formé simultanément. Je n'aperçois pas non plus quel dissolvant serait susceptible de séparer ces deux éthers l'un de l'autre [1]).

Pour terminer cette revue, j'aurais à examiner deux catégories d'autres alcools:

a) Les alcools primaires, secondaires et tertiaires non saturés, et j'entends par là des alcools renfermant dans leur molécule les groupements caractéristiques $H_2C(OH)$, $HC(OH)$ et $—C(OH)$ en même temps que les systèmes bi-carbonés à soudure éthylénique $C=C$, ou acétylénique $C\equiv C$, car dans le groupe aliphatique, il n'existe pas de véritables alcools non saturés renfermant les systèmes $=CH(OH)$ ou $=C(OH)$ [2]).

---

[1]) Voici toutefois une expérience de ce genre qui a été réalisée récemment:

6 grammes de l'hydrate du penta-méthyl-éthanol ont été mélangés à 3.5 grammes d'alcool éthylique. Sur le mélange dûment refroidi, on a fait tomber petit à petit 12 grammes de chlorure d'acétyle. Ces quantités représentent environ $^1/_{40}$ des quantités moléculaires théoriquement correspondantes.

A l'origine. il se dégage faiblement du gaz acide HCl et toute la masse se liquéfie; le dégagement devient plus sensible à la fin, et il se précipite du chlorure tertiaire. Le tout a été versé dans de l'eau. De l'éther acétique aisément reconnaissable à son odeur, imprègne le chlorure solide formé $(CH_3)_5—C_2Cl$ qui surnage. Essoré et soigneusement desséché, celui-ci pesait 6 grammes. Il en aurait fallu théoriquement 6.5 grammes. (Juin 1906.)

[2]) Le vrai composant alcool tertiaire non saturé $=C(OH)$ existe dans les phénols, au groupe aromatique. Je m'en occuperai ultérieurement.

On sait déjà que les alcools primaires non saturés, tels que l'alcool allylique $H_2C=CH-CH_2(OH)$ et l'alcool propargylique $HC\equiv C-CH_2(OH)$ se transforment en leurs acétates par le chlorure d'acétyle.

Le di-allyl-carbinol d'Alex. Saytzeff [1]) $(C_3H_5)_2-CH(OH)$ est un type d'alcool secondaire de cette sorte. Il forme un acétate bouillant à 167°—169°, mais cet éther a été obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur l'alcool.

Je ne connais pas en ce moment d'alcool tertiaire $-\overset{|}{\underset{|}{C}}(OH)$ non saturé de ce genre;

b) Les alcools secondaires et tertiaires cycliques, tels que le cyclohexanol $H_2C<\begin{matrix}CH_2 & CH_2\\ CH_2 & CH_2\end{matrix}>CH(OH)$ et ses dérives alkylés, $H_2C<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\ OH\end{matrix}$, etc. Je m'en occuperai dans une communication supplémentaire.

La première mention qui a été faite de l'action spéciale du chlorure d'acétyle sur les alcools tertiaires remonte à 1867 Dans son grand mémoire Sur les dérivés du triméthyl-carbinol [2]), qu'il avait mis au jour peu auparavant, Butlerow constate qu'avec ce réactif, son alcool fournit le chlorure $(CH_3)_3-CCl$.

Ce fait, d'une si grande portée, n'a pas obtenu de la part des chimistes le degré d'attention qu'il méritait. Je ne vois pas, en effet, cette réaction si caractéristique des alcools tertiaires relevée dans les grands ouvrages spéciaux, consacrés à exposer les méthodes des transformations fonctionnelles dans les composés carbonés. Je l'ai cherchée en vain dans le grand ouvrage de Lassar-Cohn [3]), dans ceux de

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXXV, p. 129.

[2]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CXLIV, p. 7.

[3]) Arbeits-Methoden für organisch-chemische Laboratorien 1901—1902—1903).

HANS MEYER [1]) et dans le traité déjà plus ancien d'ALEXEYEFF. [2])

A mon sens, on ne peut citer pour caractériser les alcools tertiaires du groupe aliphatique, à fonction simple, un réactif d'un emploi plus avantageux que le chlorure acétique, par la facilité, la rapidité et la sûreté de ses indications.

Dans ma note de décembre 1905 [3]), je me suis occupé aussi des relations des divers genres d'alcools monoatomiques avec les hydracides halogénés et notamment avec l'acide chlorhydrique.

J'ai constaté la différence d'aptitude à l'éthérification des diverses sortes d'alcools par l'acide chlorhydrique, sous ses différentes formes.

L'acide HCl aq fumant [4]) ordinaire peut servir aussi de réactif différentiel pour les alcools tertiaires par rapport à leurs isomères. Je profite de l'occasion que m'offre la présente communication pour revenir, d'une manière plus explicite, sur cet objet, en faisant remarquer toutefois que mon intention n'est nullement de traiter ici la question plus générale de la marche de l'éthérification chlorhydrique.

Les alcools tertiaires se dissolvent en général, sauf ceux à poids moléculaire élevé, dans l'acide chlorhydrique fumant, mais bientôt après, la liqueur se trouble et il se rassemble à la partie supérieure du liquide une couche surnageante, mobile, incolore, d'un volume égal environ à celui de l'alcool employé. Sont dans ce cas la plupart des alcools tertiaires dont il a été question précédemment.

J'ajoute même que ceux de ces alcools qui ont un poids

---

[1]) Analyse und Konstitutions-Ermittelung organischer Verbindungen (1903).

[2]) Méthodes de transformation des combinaisons organiques (Paris 1891).

[3]) Observations au sujet de la fonction „alcool" pp. 537—554. Voir Ce Recueil t. XXV, p. 138.

[4]) D'une densité 1.19, renfermant environ 39 % de gaz HCl.

moléculaire faible, tels que les alcools en C_4 et en C_5, ont à peine le temps d'entrer en dissolution [1]). Les éthers haloïdes tertiaires $\lessdot$ C—Cl formés dans ces conditions sont purs; un simple lavage à l'eau les débarrasse de toute trace d'acide chlorhydrique.

Les choses se passent tout autrement avec les alcools primaires et secondaires.

Les alcools primaires les moins carbonés, méthylique, éthylique et propylique, les alcools secondaires les moins carbonés, l'alcool isopropylique ainsi que le méthyl-éthyl-carbinol $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH(OH)$ en C_4, se dissolvent aussi dans l'acide chlorhydrique fumant et y restent dissous.

L'alcool isobutylique et sans doute l'alcool butyliqne normal — se dissolvent aussi dans l'acide HCl fumant; mais à la longue, ils s'en séparent et viennent constituer une couche surnageante, plus épaisse et moins mobile que l'alcool lui-même. C'est, non pas l'éther chlorhydrique, mais l'alcool lui-même chargé d'acide chlorhydrique, comme le constate l'analyse.

La séparation est plus facile et s'effectue plus rapidement pour les alcools primaires et secondaires en C_5 et en C_6.

L'alcool pinacolique de F r i e d e l $(CH_3)_3—C—CH(OH)—CH_3$ et le di-méthyl-isopropyl-carbinol $(CH_3)_2—C—(OH)-CH—(CH_3)_2$, son isomère tertiaire, sont intéressants à comparer sous ce rapport. L'acide HCl aq fumant les différencie tout autant que le chlorure d'acétyle. L'alcool pinacolique, alcool secondaire, se dissout d'abord dans HCl aq, mais s'en sépare sous forme d'un liquide épais, moins mobile que lui-même, alors que l'alcool tertiaire $(H_3C)_2—C(OH)—CH—(CH_3)_2$ ne tarde pas à se séparer de sa solution en la troublant. Une l é g è r e c a l é f a c t i o n le fait apparaître

---

[1]) C'est à partir de 1902-1903 que je me suis occupé spécialement des alcools tertiaires et à leur occasion de leurs isomères, primaires et secondaires.

rapidement, sous forme d'une couche surnageante incolore, mobile, d'un volume sensiblement égal à celui de l'alcool primitif. C'est l'éther chlorhydrique $(CH_3)_2-CH-CCl-(CH_3)_2$ (éb. 111°) mélangé de quelque peu d'hydrocarbure non saturé $(CH_3)_2-C=C.(CH_3)_2$, Eb. 72°-73°.

Le penta-méthyl-éthanol $(H_3C)_3-C-C(OH)-(CH_3)_2$ n'est pas moins intéressant à examiner sous ce rapport. L'hydrate $[(H_3C)_5-C_2(OH)]_2H_2O$ se fond d'abord au contact de la solution chlorhydrique, et sans tarder, il se transforme de plus en plus en une masse grenue de chlorure $(H_3C)_5-C_2Cl$. Celui-ci fond un peu au delà de 130°, alors que l'hydrate lui-même se fondait vers 80° [1]).

L'éther chlorhydrique du penta-méthyl-éthanol a été fait, il y a une bonne trentaine d'années, par Butlerow, l'auteur de ce corps remarquable, par l'action de PCl_5 sur son hydrate [2]). Ce fait montre bien qu'à cette époque on ne connaissait ou du moins on n'appréciait pas à sa juste valeur l'acide HCl comme agent d'éthérification des alcools tertiaires.

Dans ma note sur le pentaméthyl-éthanol qui paraîtra dans le numéro du Bulletin pour le mois de juin prochain, je m'occuperai de l'action des hydracides halogénés HCl, HBr, HI sur cet alcool en présence de l'alcool éthylique [3]).

En C_7, C_8 et C_9, la solubilité des alcools primaires et secondaires dans l'acide chlorhydrique fumant a disparu de plus en plus à mesure qu'ils sont plus carbonés. Agités avec cette liqueur acide, ils absorbent cependant de l'acide

---

[1]) Ces chlorures d'alcools tertiaires $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Cl$ sont remarquables par leurs aptitudes réactionnelles; déjà à froid, ils précipitent la solution aqueuse du nitrate argentique.

Je persiste à proposer les alcools tertiaires pour établir le parallèle entre la fonction alcool et la fonction alcalicaustique; entre la fonction éther-sel et la fonction sel haloïde à métal alcalin.

[2]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXVII, p. 183 (année 1875).

[3]) Voir la note suivante.

HCl, qui augmente leur consistance et diminue leur liquidité, en les laissant toutefois surnager.

Le lactate d'éthyle $H_3C—CH(OH)—CO(OC_2H_5)$, composé alcool secondaire, se dissout aussi dans HCl fumant avec un notable échauffement. Lors de la formation d'un mélange renfermant 6 centimètres cubes de chacun de ces deux corps, le thermomètre s'est élevé de 15° à 32°. Il ne se précipite rien de cette solution.

Le lactate de propyle se comporte de la même manière.

En somme, tandis que les alcools primaires et secondaires, même chargés de HCl, ne sont éthérifiés que par une caléfaction plus ou moins élevée et prolongée, les alcools tertiaires sont déjà éthérifiés par l'acide HCl fumant à froid et, rapidement toujours, par une légère caléfaction. Cette réaction constitue par conséquent une vraie méthode de préparation des éthers chlorhydriques des alcools tertiaires mono-atomiques à fonction simple.

En terminant, je tiens à constater, pour l'en remercier, toute la part qu'a prise mon assistant, M. Aug. De Wael, dans la réalisation des diverses expériences relatées dans cette note.

Nouvelles synthèses du penta-méthyl-éthanol et de l'hexa-méthyl-éthane [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Cette note sert de complément à celle que j'ai déjà publiée sur le même objet [2]).

A. — Synthèses du penta-méthyl-éthanol

$$(H_3C)_3 . C—C\begin{matrix}<CH_3\\<CH_3\end{matrix}.$$
$$\quad\quad\quad

température ordinaire, pendant une demi journée. L'opération s'achève selon le mode habituel.

Rien de spécial ni de différent de ce qui se passe avec les acétones dans des synthèses de ce genre n'a été remarqué au cours de la réaction ni dans l'extraction du composé qu'elle devait fournir.

On a obtenu ainsi 12 grammes de produit sec, alors que, selon la théorie, il en aurait fallu 12.5. On peut donc regarder le rendement comme intégral.

Cette réaction ne me paraît laisser aucun doute, s'il était possible d'en conserver encore:

a) Sur la nature acétonique de la pinacoline. Celle-ci est bien, comme on l'admet généralement et depuis longtemps, l'acétone bi-méthylique tri-méthylée 1-1-1, $(H_3C)_3 . C-CO-CH_3$;

b) Sur l'homogénéité structurale, l'unité et l'identité fonctionnelle de ce composé dans toute sa masse.

Si l'on m'objectait que l'isomère de la pinacoline acétonique, l'oxyde de tétra-méthyl-éthylène $(H_3C)_2-C(O)-C(CH_3)_2$ doit, soumis à l'action du méthyl-bromure de magnésium $H_3C-Mg-Br$, fournir aussi du penta-méthyl-éthanol $(H_3C)_3-C-C-(OH)-(CH_3)_2$, je rappellerais, invoquant le mémoire de M. GRIGNARD [1]) sur l'oxyde d'éthylène, qu'un anhydride proprement dit de glycol se comporte tout autrement avec un composé halo-magnésien qu'une aldéhyde ou une acétone isomères.

Quoi qu'il en soit, je regrette de ne pouvoir pas, dès à présent, indiquer comment se passe la réaction du méthyl-bromure de magnésium avec l'oxyde de tétraméthyl-éthylène; je me propose bien de la réaliser, mais, jusqu'ici, je n'ai

---

[1]) Comptes rendus, t. CXXXVII, p. 1260, année 1903.

pas eu en ma possession ce remarquable oxyde, qui est encore, comme on le sait, malaisé à obtenir. [1])

On remarquera que la formation des alcools tertiaires par la réaction du méthyl-bromure de magnésium sur l'acétone et ses dérivés de méthylation suit, quant à la volatilité des produits formés, une marche régulière.

$H_3C—CO—CH_3$	Eb. 56°	+ 26°
$H_3C—C(OH)—(CH_3)_2$	Eb. 82°	
$H_3C—CH_2—CO—CH_3$	Eb. 78°	+ 24°
$H_3C—CH_2—C(OH)—(CH_3)_2$	Eb. 102°	
$(H_3C)_2CH—CO—CH_3$	Eb. 92°	+ 24°
$(H_3C)_2CH—C(OH)—(CH_3)_2$	Eb. 116°	
$(H_3C)_3C—CO—CH_3$	Eb. 106°	+ 24°
$(H_3C)_3C—C(OH)—(CH_3)_2$	Eb. 130°	

2° A l'aide de l'acétone bi-méthylique $H_3C—CO—CH_3$. Réaction de celle-ci sur le pseudo-butyl-chlorure de magnésium $(H_3C)_3 . C . Mg . Cl$ [2]).

La réaction du magnésium sur le chlorure de butyle tertiaire — $(H_3C)_3—CCl$, éb 52° — est plus lente et beaucoup moins vive que sur le bromure correspondant. Il se forme un volumineux précipité blanc.

---

[1]) L'oxyde d'éthylène tétraméthylé $(H_3C)_2C—C(CH_3)_2$ (O) ne peut s'obtenir, comme on le sait, qu'à l'aide de la monochlorhydrine pinaconique $(H_3C)_2—C(Cl)—C(OH)(CH_3)_2$. J'avais espéré obtenir commodément ce corps par la réaction de $H_3C—Mg—Br$ sur $(CH_3)_2—CCl—CO(OC_2H_5)$. Mais l'expérience n'a pas répondu à mon attente. Je n'ai pas le droit de me plaindre de cet insuccès, puisque, dans ces conditions, il se fait si avantageusement le penta-méthyl-éthanol.

[2]) La réaction de l'acétone sur le butyl-iodure tertiaire de magnésium n'a donné à M. GRIGNARD qu'un résultat insignifiant.

Après deux jours, l'acétone a été introduite dans la solution éthérée du composé magnésien. La réaction est assez vive à l'origine.

On a suivi le traitement habituel. Après l'expulsion des trois quarts de l'éther, la masse a été abandonnée à elle-même; après quelque temps, elle a cristallisé spontanément.

Comme la plupart des synthèses réalisées avec les éthers haloïdes des alcools tertiaires, notamment celles où intervient le magnésium, celle-ci n'est que d'un rendement peu avantageux. Son intérêt réside dans le fait que l'on voit s'y réunir les deux groupements poly-carbonés $(H_3C)_3—C—$ et $(H_3C)_2—C<$ dont est formée, avec $—OH$, la molécule du penta-méthyl-éthanol [1]).

Le bromo-isobutyrate d'éthyle $(H_3C)_2—CBr—CO—(OC_2H_5)$ est aujourd'hui un produit commercial. J'avais pensé qu'il pourrait servir plus avantageusement encore que son correspondant chloré $(H_3C)_2—CCl—CO(OC_2H_5)$, pour obtenir le penta-méthyl-éthanol. L'expérience n'a pas confirmé cette prévision. La réaction s'établit dans un autre sens. J'y reviendrai plus tard, mais je constate, dès à présent, cet insuccès, parce qu'il prouve une fois de plus que l'on n'est pas toujours autorisé à conclure de la manière d'agir d'un éther haloïde, à celle de ses congénères, même les plus immédiats.

Quoi qu'il en soit, on possède, dès maintenant, deux méthodes excellentes pour obtenir le penta-méthyl-éthanol. Si j'insiste sur ce fait, c'est qu'à mon sens, cet alcool tertiaire, d'une composition très simple au fond,

---

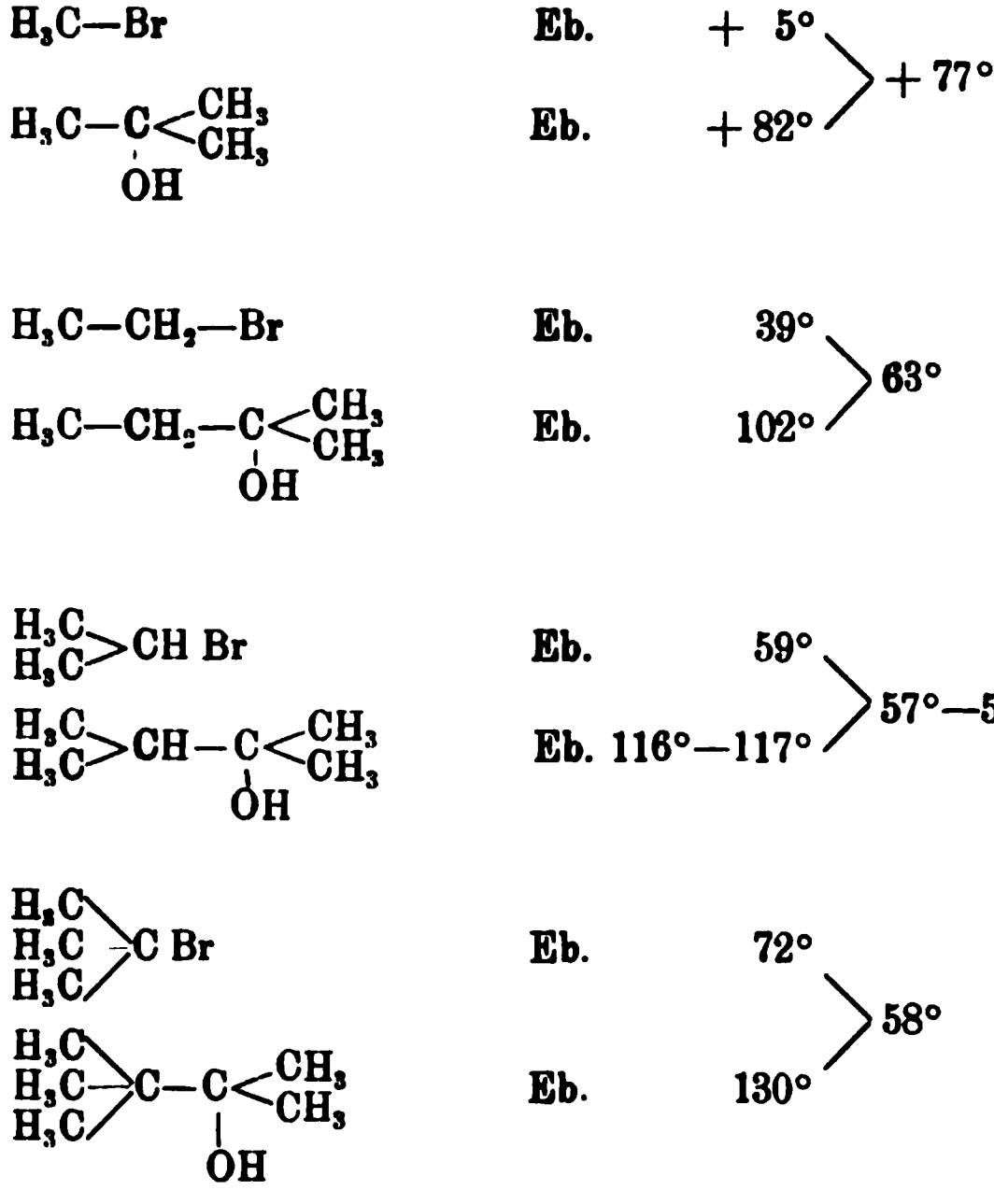
[1]) La réaction de l'acétone bi-méthylique, $OC<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ a été réalisée ainsi sur les dérivés magnésiens du bromure de méthyle $H_3C—Br$ et de ses trois dérivés de méthylation $CH_3—CH_2.Br$, $(CH_3)_2—CH.Br$, $(H_3C)_3—CBr$. Elle aboutit en fin de compte à l'addition du complexe $(HO)C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ à $—CH_3$ et à ses trois dérivés méthylés $H_3C—CH_2$, $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH$, $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\\H_3C\end{matrix}\rangle C$. Les relations de volatilité du bro-

$(H_3C)_5 . C_2(OH)$, est de nature à rendre de réels services dans l'exposé des principes fondamentaux de la chimie des alcools.

Le penta-méthyl-éthanol $(H_3C)_5—C_2(OH)$ est en bien des points, physiquement et chimiquement, parfaitement analogue à la potasse caustique K—OH, et ses éthers haloïdes — $C_2 . Cl$,—$C_2 . Br$, — $C_2 . I$ peuvent se placer naturellement à côté des sels haloïdes du sodium et du potassium. Ces composés permettent de réaliser, au cours d'une leçon et de la manière la plus aisée un bon nombre d'expériences fort instructives.

---

mure d'alcool $C_nH_{2n+1} . Br$ avec l'alcool tertiaire bi-méthylé formé sont intéressantes à constater dans leur régularité:



La réaction devient de moins en moins rémunératrice, à mesure que l'éther haloïde $H_3C—Br$ a subi une méthylation plus complète.

B. — Synthèse de l'hexa-méthyl-éthane $(H_3C)_6—C_2$. [1])

Elle consiste dans la réaction de la bromhydrine du penta-méthyl-éthanol $(H_3C)_5—C_2—Br$ sur le méthyl-bromure de magnésium, $CH_3—Mg—Br$, dans l'éther.

On a consacré 16 grammes de bromhydrine à cette opération. On en laisse tomber la solution éthérée dans la solution du composé magnésien.

La réaction s'accuse par un dégagement de chaleur assez faible. Après quelque temps, la solution éthérée se partage en deux couches. On continue et l'on achève l'opération selon la méthode habituelle.

Contrairement à mon attente, le rendement n'a été que médiocrement satisfaisant. Il aurait fallu obtenir 9 grammes, 4 d'hydrocarbure $(CH_3)_6C_2$; on n'en a recueilli que 3.

La bromhydrine du penta-méthyl-éthanol $(CH_3)_5.C_2Br$ n'a pas été faite par Butlerow, l'auteur de cet intéressant alcool tertiaire.

---

[1]) L'hexa méthyl-éthane n'est pas renseigné dans le Traité de chimie organique de Beilstein (3e édition) ni dans son Supplément. J'étais donc en droit de croire que ce corps n'avait pas encore été appelé à l'existence. Or un chimiste russe, M. W. Tistchenko, vient de me faire savoir que ce composé a été obtenu en 1880, dans le laboratoire de Butlerow, et qu'il est renseigné dans le Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXXV (1881), p. 169. Voici tout ce que l'on trouve dans ce Bulletin à ce sujet:

„Société chimique russe. — Séance du 1er-12 mai 1880. Correspondance de M. A. Krakau.

. . . . . .

. . . . . .

„M. Lwow présente à la Société des cristaux d'un nouvel hydrocarburé saturé obtenu, d'après ses indications, par M. Chrapowicki, en faisant agir le sodium métallique sur une solution éthérée d'iodure de butyle tertiaire. Cet hydrocarbure se sublime rapidement, il fond à 96°-97° et bout à 105°-106°. Il constitue, selon l'opinion de M. Lwow, l'hexa-méthyl-éthane $C_2(CH_3)_6$, l'un des isomères de l'octane."

Je crois inutile de rien ajouter.

(15 juin 1906.)

Elle a été obtenue cette fois par la réaction du gaz acide bromhydrique sur la solution de l'hydrate du penta-méthyl-éthanol dans de l'alcool à 94 %.

Le produit se précipite, au fur et à mesure de sa formation, sous forme d'une poudre blanche, fort dense. Rien ne reste dissous dans l'alcool, car l'addition de l'eau à celui-ci, après filtration, ne détermine aucune précipitation nouvelle.

Le rendement de l'opération est intégral et je pourrais même dire quantitatif. 20 grammes d'hydrate H_2O + $[(CH_3)_3—C—C—(CH_3)_2]_2$ ont fourni environ 30 grammes de produit
OH
simplement desséché par compression entre papier buvard. Il en fallait 28.06 gr.

Cette bromhydrine constitue un corps solide blanc, qui prend, conservé dans les conditions ordinaires, une teinte légèrement jaunâtre. Il exhale une odeur camphrée.

Insoluble ou très peu soluble dans l'alcool, même à chaud, il se dissout aisément dans l'éther, mais il cristallise mal par évaporation spontanée de cette solution.

Comme le chlorure correspondant, il se volatilise en tube ouvert, sans fusion préalable. En tube capillaire scellé, il fond vers 143°, avec une légère apparence de décomposition.

On y a trouvé 44 84 % de brome; la formule en demande 44.69.

L'iodhydrine du penta-méthyl-éthanol $(H_3C)_5—C_2—I$ avait déjà été préparée par Butlerow dans les mêmes conditions [1]). On doit s'étonner que pour obtenir la chlorhydrine il ait employé un agent aussi extraordinaire, dans le cas présent, que le pentachlorure de phosphore.

J'ai constaté que le gaz acide chlorhydrique, amené dans la solution alcoolique de l'hydrate du penta-méthyl-éthanol, détermine la précipitation immédiate de la presque totalité

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXVII, p. 184, année 1875.

du chlorure $(CH_3)_5—C_2Cl$ formé. L'addition de l'eau à l'alcool filtré ne détermine que la séparation d'une quantité fort faible de l'éther chlorhydrique formé. Le rendement de cette opération est intégral.

La réaction des hydracides halogénés sur la solution alcoolique du penta-méthyl-éthanol rappelle en tous points celle des mêmes acides: HCl, HBr, HI, sur la solution de la potasse caustique KOH dans l'alcool. Cette précipitation instantanée et complète d'un éther haloïde au sein de l'alcool éthylique met parfaitement en évidence la différence d'aptitude réactionnelle d'un alcool tertiaire et d'un alcool primaire vis-à-vis des hydracides halogénés.

J'ajouterai que, bien qu'insolubles dans l'eau, les éthers chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique du penta-méthyl-éthanol précipitent immédiatement l'argent, à l'état de sel haloïde, de la solution aqueuse de son nitrate.

A l'occasion des deux dérivés de l'éthane, auxquels est consacrée cette note, j'insisterai sur l'analogie parfaite qui existe, au point de vue physique, entre l'hexaméthyl-éthane $(H_3C)_6—C_2$ et l'éthane perchloré Cl_6C_2.

Ces deux corps sont solides, exhalent une odeur camphrée, ont, dès la température ordinaire, une tension de vapeur considérable, se volatilisent sous la pression ordinaire sans se fondre, et ne se liquéfient qu'en tube fermé, à la faveur d'une pression renforcée.

Sous ces divers rapports et vis-à-vis de $\geqslant C—C \leqslant$, $—CH_3$ et Cl se montrent vraiment équivalents, sauf au point de vue de l'intensité de la volatilité et de la fusibilité des combinaisons respectives qu'ils déterminent.

$Cl—Cl$	Gaz.	Eb.	—33°	Fus.	—102°
$H_3C—CH_3$	Gaz.	Eb. vers	—90°	Fus.	—171° [1])
$C_2 . Cl_6$	Solide.	Fus.	187°	Eb.	185°
$C_2 . (CH_3)_6$	Solide.	Fus.	103°-104°	Eb.	106°-107°

[1]) Ladenburg et Krügel.

L'éthane perchloré et l'éthane hexa-méthylé sont les termes extrêmes d'une série de dérivés chloro-méthylés en C_2, dont l'ensemble constitue un groupe fort naturel, où chaque terme reproduit le type physique des deux simples correspondants.

La série de ces mixtes n'est pas complète en ce moment. Voici ceux que l'on connaît avec l'indication de ceux qu'il reste à trouver:

a) Dérivés penta-chlorés et mono-méthylés. Un seul possible: $Cl_3C—CCl_2 . CH_3$, inconnu.

b) Dérivés tétra-chlorés et bi-méthylés. Deux possibles:

1°. Un symétrique $\begin{matrix}Cl_2\\CH_3\end{matrix} > C—C < \begin{matrix}Cl_2\\CH_3\end{matrix}$ inconnu;

2°. Un dissymétrique $Cl_3C—C < \begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl.\end{matrix}$ Fus. et ébullition vers 167° [1]).

c) Dérivés tri-chlorés et tri-méthylés. Deux possibles:

1° $Cl_3C—C(CH_3)_3$, inconnu;

2° $\begin{matrix}Cl\\(CH_3)_2\end{matrix} > C—C < \begin{matrix}Cl_2\\CH_3.\end{matrix}$ Eb. 176° [2]).

d) Dérivés bi-chlorés et tétra-méthylés. Deux possibles:

1° Un symétrique $\begin{matrix}Cl\\(CH_3)_2\end{matrix} > C—C < \begin{matrix}Cl\\(CH_3)_2.\end{matrix}$ Fus. 160° [3]);

2° Un dissymétrique $(CH_3)_3C—C < \begin{matrix}CH_3\\Cl_2.\end{matrix}$ Fus. 151°. [4])

e) Dérivés mono-chlorés et penta-méthylés:

Un seul possible $(CH_3)_3C—C < \begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}$ Eb. vers 130°. [5])

L'éthane perchloré C_2Cl_6 bouillant à 185° et l'éthane

---

[1]) PCl_5 sur acétone-chloroforme $Cl_3C—\underset{\underset{OH}{|}}{C} < \begin{matrix}CH_3\\CH_3.\end{matrix}$

[2]) Addition de Cl_2 à $(CH_3)_2C = CCl—CH_3$.

[3]) Pinacone et $POCl_3$ ou PCl_5. — Chlore sur $(CH_3)_2CH—CH(CH_3)_2$. — Addition de Cl au tétra-méthyl-éthylène.

[4]) PCl_5 sur pinacoline $(H_3C)_3—C—CO—CH_3$.

[5]) HCl et PCl_5 sur penta-méthyl-éthanol.

hexa-méthylé $C_2(CH_3)_6$ vers 106°—107°, il y a pour chaque atome de chlore, à la place d'un groupement $-CH_3$, une élévation moyenne dans le point d'ébullition de 15°, mais cette moyenne est loin de correspondre à la réalité du fait: par l'inspection des chiffres indiqués dans cette revue, on voit que l'élévation dans le point d'ébullition — et l'on pourrait dire la même chose du point de fusion — déterminée par cette substitution dépend:

1° De la place occupée dans la molécule par l'élément chlore qui y entre;

2° De l'existence ou de l'absence de substitutions antérieures, réalisées soit dans la molécule totale, soit dans un des groupements — C qui la constituent.

En général, l'élévation dans le point d'ébullition, à la suite du remplacement de — CH_3 par Cl, diminue de valeur à mesure que ce remplacement constitue une substitution plus avancée.

A l'étage C_1, les différences sont plus considérables encore, comme on peut le voir par le tableau suivant:

$(CH_3)_4 . C$	Eb. 9°5	42°5
$(CH_3)_3 . CCl$	Eb. 52°	17°7
$(CH_3)_2 . CCl_2$	Eb. 69°7	4°8
$CH_3 . CCl_3$	Eb. 74°5	2°2
CCl_4	Eb. 76°7	

Au lieu de la moyenne 16°3, la première substitution de Cl à — CH_3 correspond à une élévation dans le point d'ébullition de 42°, et la quatrième de 2° seulement.

Je tiens à constater, en terminant, toute la part qui revient à mon assistant, M. Aug. de Wael, dans ces recherches.

Du brome comme réactif différentiel des alcools aliphatiques, secondaires et tertiaires, isomères [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

On s'est occupé depuis longtemps de l'action des corps halogènes, et notamment de celle du chlore et du brome, sur les alcools aliphatiques.

On sait que l'action directe de ces éléments se porte, non sur le radical hydroxyle, —OH, alcool, mais sur l'hydrogène fixé sur le carbone, avant tout sur l'hydrogène du groupement carbo-hydroxylé C—OH quand celui-ci en renferme, comme dans l'alcool méthylique $H_3C—OH$, les alcools primaires $H_2C(—OH)$ et les alcools secondaires $HC(—OH)$, et quand il n'en existe pas, comme c'est le cas dans les alcools tertiaires $—C(—OH)$, sur l'hydrogène des groupements carbonés voisins, tels que $—CH_3$, $>CH_2$ et $—CH$.

La nature des produits qui résultent de cette action est suffisamment connue, et je ne m'arrêterai pas à en parler ici, ayant exclusivement pour but de signaler

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n° 7, pp. 424—435, 1906.

des différences dans la manière d'agir de ces deux éléments vis-à-vis des alcools de divers genres. Leur action étant au fond la même, je ne m'occuperai dans cette note, d'une portée toute pratique, que du brome, dont l'emploi est à divers points de vue plus avantageux que celui du chlore. Son action est moins énergique et ses caractères extérieurs plus tranchés. Ajoutons à cela que son état physique en rend le maniement plus commode et plus aisé.

Il semble que l'action du brome sur les alcools s'exerce avec d'autant plus d'énergie que l'hydrogène fixé sur le carbone du composant „alcool" est plus rare. La difficulté relative avec laquelle le brome attaque l'alcool méthylique $H_3C—OH$ et les alcools primaires $C_nH_{2n+1}—CH_2(OH)$ contraste en effet d'une façon bien instructive avec la virulence brutale de son action sur les alcools secondaires $C_nH_{2n+1}—CH(OH)—C_{n'}H_{2n'+1}$.

Il en est de même, dans une certaine mesure, des alcools tertiaires $—\overset{|}{\underset{|}{C}}(OH)$ de divers genres; les plus attaquables sont ceux qui renferment le groupement $—\overset{|}{\underset{|}{CH}}$ immédiatement associé au composant alcool $—\overset{|}{\underset{|}{C}}—OH$; viennent ensuite et successivement ceux qui renferment les groupements $>CH_2$ et $—CH_3$ [1]). L'action des corps halogènes sur les alcools tertiaires est au fond, à part la modification que le voisinage du composant $—\overset{|}{\underset{|}{C}}—OH$ détermine dans les aptitudes réactionnelles des groupements hydrocarbonés auxquels il est uni, celle de ces corps sur les hydrocarbures eux-mêmes; on sait déjà que les paraffines dichotomiques renfermant le système $\overset{C}{\underset{C}{>}}CH—$ sont beaucoup plus aisément attaquables dans $>CH$ que les paraffines

---

[1]) Voir plus loin les faits précis.

normales $H_3C—CH_2$... et en général celles qui ne renferment en fait de groupements hydrogénés, susceptibles de substitution, que H_2C et CH_3.

Sous ce rapport, c'est le triméthyl-carbinol $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!C(OH)—CH_3$ qui présente la plus grande force de résistance relative à l'action du brome, et il y a entre lui et ses dérivés de méthylation, $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!C(OH)—CH_2—CH_3$ et spécialement $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!C(OH)—CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, une différence notable.

Cette force de résistance s'accentue même encore davantage dans le penta-méthyl-éthanol $(H_3C)_3—C—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2$.

J'ai soumis à l'action directe du brome des alcools secondaires et des alcools tertiaires en C_4, en C_5, en 6_6, en C_7, en C_8 et en C_9, et voici ce qui a été constaté sans exception:

a) Les alcools secondaires réagissent intensément et même d'une manière quelque peu explosive, dès la température ordinaire, sans qu'il soit nécessaire de chauffer, avec le brome, comme tel. Celui-ci s'y évanouit immédiatement, il y a un notable dégagement de chaleur, mais il ne se dégage pas de gaz bromhydrique, à l'origine. Il est absorbé par l'alcool lui-même; du gaz bromhydrique n'apparaît qu'à la suite de la réaction du brome sur la cétone, — produit immédiat de la réaction originelle HC—OH + brome, d'où BrC—OH, en réalité $C{=}O$ + HBr— ou sur l'éther bromhydrique peut-être, produit secondaire de la réaction de HBr sur l'alcool.

b) Les alcools tertiaires, au contraire, résistent d'abord, à froid, même au soleil, à l'action du brome; celui-ci s'y dissout en les colorant en brun. Ce n'est que sous l'action de la chaleur que la réaction s'établit et, cette fois, avec vivacité; il y a échauffement, décoloration rapide, mais aucun dégagement de gaz bromhydrique, à l'origine.

Comme on le verra plus loin, le temps peut parfois suppléer à l'élévation de la température.

On conçoit que des quantités très minimes de matières suffisent pour constater et mettre en évidence des différences réactionnelles aussi tranchées. C'est là évidemment un avantage qui n'est pas à dédaigner. Ces réactions constituent de véritables expériences de leçons.

Au milieu des cas particuliers assez nombreux qui ont été examinés, j'en citerai particulièrement quelques-uns comme offrant un intérêt spécial, sous l'un ou l'autre rapport:

1°. A l'étage C_4, le méthyl-éthyl-carbinol $H_3C—CH(OH)—CH_2.CH_3$ et le triméthyl-carbinol $(H_3C)_2—C(OH)—CH_3$ [1]).

2°. A l'étage C_5, les alcools secondaires normaux $H_3C—CH(OH)—C_3H_7$ et $H_3C—CH_2—CH(OH)—C_2H_5$, ainsi que l'alcool secondaire dichotomique $(H_3C)_2—CH—CH(OH)—CH_3$, le méthyl-isopropyl-carbinol en comparaison avec le diméthyl-éthyl-carbinol $(H_3C)_2—C(OH)—CH_2—CH_3$, alcool tertiaire.

3°. A l'étage C_6, l'alcool pinacolique de Friedel $(H_3C)_3—C—CH(OH)—CH_3$ et le diméthyl-isopropyl-carbinol $(H_3C)_2—C(OH)—CH—(CH_3)_2$.

J'ai déjà fait connaître toute la différence que présentent ces deux alcools isomères sous l'action de l'acide chlor-

---

[1]) Dans une note fort intéressante insérée dans les Comptes rendus, tome CXIV, page 753, année 1892, et intitulée: Sur les aldéhydes et les acétones bromées résultant de l'action du brome sur les alcools de la série grasse, M. A. Etard s'est occupé aussi de l'alcool butylique tertiaire. Voici ce qu'on y lit:

„Le triméthyl-carbinol donne lieu à une sorte d'explosion en présence du brome.

C'est là une erreur, due probablement à ce que l'échantillon de l'alcool mis en réaction laissait à désirer quant sa pureté.

En fait, le triméthyl-carbinol s'échauffe faiblement, alors qu'il se mélange avec le brome liquide; celui-ci s'y dissout en le colorant en brun. Aucune réaction ne se déclare à froid, même au soleil.

hydrique et sous l'action du chlorure d'acétyle. Avec plus de facilité encore, le brome les différencie d'une manière aussi significative. Je me propose de revenir avec détails et complètement sur cette réaction dans un travail spécial, mais je crois utile d'en faire connaître, dès à présent, quelques circonstances principales.

Le diméthyl-isopropyl-carbinol $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C(OH)-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ éb. 117° [1]) dissout le brome en se colorant en brun, mais à froid, comme avec le triméthyl-carbinol $(H_3C)_2-C(OH)-CH_3$ et son premier dérivé de méthylation, le diméthyl-éthyl-carbinol $(H_3C)_2-C(OH)-CH_2-CH_3$ [2]); aucune réaction ne se déclare immédiatement, même au soleil. Il est nécessaire de chauffer.

Vers 70° environ, la décoloration commence; à 75°, elle est complète et la réaction s'établit vivement. L'addition successive du brome s'accompagne d'une décoloration instantanée. Le liquide s'échauffe notablement; à un moment donné, il se trouble. On ajoute du brome jusqu'à décoloration. A froid, le tout se prend en une masse blanche, solide. Il s'est séparé en même temps un peu d'eau, mais il ne se dégage pas de gaz bromhydrique.

J'ai rarement constaté une réaction aussi curieuse dans sa marche et son résultat final.

On devine quel est le produit formé. C'est le bibromure du tétra-méthyl-éthylène $(CH_3)_2CBr-CBr(CH_3)_2$, qui

---

[1]) Produit de la réaction de $(H_3C)_2-CH-CO(OC_2H_5)$ sur $H_3C.Mg.Br$ dans l'éther.

[2]) La série de méthylation du triméthyl-carbinol, dans un de ses groupements $-CH_3$, est intéressante à rappeler:

$(H_3C)_2-C(OH)-CH_3$	éb.	82°	20°
$-C(OH)-CH_2-CH_3$	éb.	102°	16°
$-C(OH)-CH-(CH_3)_2$	éb.	117°-118°	12°
$-C(OH)-C(CH_3)_3$	éb.	130°	

cristallise de sa solution éthérée en grandes lamelles pointues, d'une blancheur parfaite.

Envisagée dans son résultat final, la réaction consiste dans l'expulsion d'une molécule d'eau par le brome, avec formation d'un bibromure au lieu de l'hydrate tétra-méthyl-éthylénique primitif.

L'alcool pinacolique $(H_3C)_3—C—CH(OH)—CH_3$ que j'ai mis en réaction était une partie de l'échantillon très pur que je tiens de l'amicale libéralité de M. Delacre.

Ici, les choses se passent tout autrement. La réaction du brome sur l'alcool pinacolique s'établit déjà à froid, avec vivacité et énergie. J'y distinguerai deux phases:

a) Dans la première, chaque goutte de brome arrivant dans l'alcool s'y décolore instantanément et provoque une sorte de petite explosion avec craquements; quoiqu'il s'échauffe notablement, le liquide devient épais, mais il ne se dégage pas d'acide bromhydrique; la masse reste claire, en se colorant faiblement.

b) Dans la seconde phase, l'addition du brome détermine une réaction violente, il se dégage abondamment du gaz bromhydrique et il reste finalement un produit solide, blanc, imprégné d'un liquide fort piquant.

On sait avec quelle facilité le bromure pinacolique $(CH_3)_3—C—CHBr—CH_3$ passe au bromure du diméthyl-isopropyl-carbinol $(H_3C)_2CBr—CH(CH_3)_2$. Je me sens autorisé par là à regarder le corps solide qui constitue le produit principal de la réaction, alors qu'elle est terminée, comme étant aussi du bibromure de tétraméthyl-éthylène; il en possède d'ailleurs non seulement l'aspect, mais les propriétés caractéristiques. Au reste, cette étude n'est pas terminée et je me propose d'y revenir, autant qu'il le faudra, dans une communication spéciale. Je n'ai voulu en ce moment que constater une différence: on voit quelle en est l'importance.

4° A l'étage C_7, le diméthyl-butyl-carbinol $(H_3C)_2—$

$C(OH)—CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$, alcool tertiaire, et l'iso-propyl-propyl-carbinol $(CH_3)_2.CH—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_3$, alcool secondaire.

On remarquera que ces deux alcools possèdent le même squelette de carbone et dérivent d'un même hydrocarbure, l'isoheptane $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$, éb. 90°5.

J'ajoute qu'ils ont sensiblement le même point d'ébullition: ils bouillent l'un et l'autre, sous la pression ordinaire, à 141°—142° [1]).

A ce double titre, ils constituent un cas d'isomérie beaucoup plus intéressant encore, à certain point de vue, que celui que constituent les alcools en C_6, précédemment examinés, l'alcool pinacolique et le diméthyl-isopropyl-carbinol.

Ces alcools en C_7 se comportent vis-à-vis de l'acide chlorhydrique et vis-à-vis du chlorure d'acétyle, comme j'ai indiqué que se comportent les alcools secondaires et les alcools tertiaires. C'est une confirmation d'un piquant intérêt des règles établies sous ce rapport.

Le brome établit entre ces deux corps une différence non moins radicale.

---

[1]) C'est à la suite des recherches faites par deux de mes élèves, MM. Burlens et Muset, sur les quatre alcools secondaires que l'on peut rattacher à l'iso-octane

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3,$$

que j'ai été amené, pour des raisons que j'indiquerai plus tard, à faire appeler à l'existence ces deux alcools intéressants.

L'un, le tertiaire, résulte de l'action du valérate d'éthyle normal $H_3C—(CH_2)_3—CO(OC_2H_5)$ sur $CH_3.Mg.Br$; l'autre, le secondaire, résulte de la réaction de l'aldéhyde isobutyrique $(H_3C)_2—CH—CH=O$ sur $CH_3—CH_2—CH_2.Mg.Br$.

Ces deux corps seront étudiés, comme ils le méritent, dans un travail spécial.

Je ne doute pas que l'alcool secondaire ne se transforme en alcool tertiaire, en passant par ses éthers haloïdes. A l'étage C_8, cette transformation a été réalisée pour les termes correspondants.

Depuis la présentation de cette note, cette transformation a été constatée aussi à l'étage C_7. (Fin juillet 1906).

L'alcool tertiaire dissout le brome, mais n'en est pas attaqué à froid; la réaction ne s'établit que sous l'action de la chaleur, comme on l'a remarqué pour ses homologues moins carbonés.

L'alcool secondaire, au contraire, subit, dès la température ordinaire, sans caléfaction aucune, et d'une manière violente, la réaction du brome, en le décolorant instantanément.

On ne constate dans aucun cas, à l'origine, de dégagement d'acide bromhydrique.

5° Voici quelques faits qui constatent l'inégale sensibilité des alcools tertiaires à subir l'action du brome:

a) La température de réaction vive.

Du triméthyl-carbinol $(H_3C)_2 . C(OH)—CH_3$, fortement coloré par du brome qu'il tient en dissolution, a été chauffé au bain d'eau; la décoloration commence vers 80°; à 90°, elle est complète.

Dans les mêmes conditions, la décoloration du diméthyl-éthyl-carbinol $(CH_3)_2 . C(OH)—CH_2 . CH_3$ est déjà complète à 80°.

Enfin, comme je l'ai déjà dit plus haut, celle du diméthyl-isopropyl-carbinol $(CH_3)_2 . C(OH)—CH—(CH_3)_2$, se produit à une température encore moins élevée, vers 75°.

b) Le temps. En l'absence de la stimulation de la chaleur, la réaction du brome ne s'établit qu'avec lenteur. Ainsi en est-il pour le di-méthyl-isopropyl-carbinol. Il a fallu au moins quinze à dix-huit heures pour amener la décoloration de cet alcool, à une température d'environ 18° à 20°, et l'apparition des cristaux blancs du bibromure de tétraméthyl-éthylène.

Avec le diméthyl-éthyl-carbinol, la décoloration progressive s'établit avec une lenteur extrême; après quelques jours, elle n'est pas encore complète.

Elle est plus lente encore avec le tri-méthyl-carbinol, à tel degré que l'on pourrait presque dire qu'elle ne se produit pas.

Quoi qu'il en soit, on voit que le brome réagit d'autant plus facilement sur les alcools tertiaires que le groupement hydrocarboné, immédiatement voisin du composant alcool $-\overset{|}{\underset{|}{C}}(OH)$, est moins riche en hydrogène, au maximum sur $-\overset{|}{\underset{|}{C}}H$, moins aisément sur $>CH_2$, et moins aisément encore sur $-CH_3$.

Dès maintenant, à la suite des faits que je viens de rapporter, je crois être en droit de conclure que le brome, par la facilité de son emploi, les quantités minimes de matières qu'il requiert, la netteté extérieure des réactions qu'il détermine, constitue un réactif avantageux pour caractériser les alcools tertiaires et notamment pour les distinguer de leurs isomères, les alcools secondaires. Il peut prendre place à côté de l'acide oxalique préconisé autrefois par Cahours [1]), de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'acétyle proposés récemment par moi-même.

Pour rester dans les limites strictes de la vérité, je ne puis négliger d'ajouter que j'ai seulement en vue ici les alcools aliphatiques simples, c'est-à-dire n'exerçant, à part celle d'hydrocarbure, aucune autre fonction que celle d'alcool. J'ai constaté, en effet, que le voisinage immédiat de certains composants fonctionnels modifie profondément la fonction „alcool" dans ses rapports avec le brome.

Il y a sous ce rapport des observations intéressantes à faire sur les nombreux dérivés que l'on peut grouper autour de l'alcool isopropylique $H_3C-CH(OH)-CH_3$, l'alcool secondaire „par excellence", de l'hydrogène de ses fragments H_3C- y étant remplacé, en plus ou moins grande quantité, par des radicaux fonctionnels X, simples ou com-

---

[1]) Cahours et Demarcay, Comptes rendus, etc., t. LXXXIII, p. 688, année 1876.

posés. Alors que l'alcool isopropylique lui-même est si violemment attaqué par le brome, même à froid et à la lumière diffuse, la monochlorhydrine propylénique $H_3C—CH(OH)—CH_2Cl$, la dichlorhydrine glycérique $ClCH_2—CH(OH)—CH_2Cl$, et à plus forte raison l'isopropanol trichloré $H_3C—CH(OH)—CCl_3$ se montrent réfractaires à l'action de cet élément, dans les conditions ordinaires.

Il en est de même du nitrile éthylidéno-lactique $H_3C—CH(OH)—CN$, où cependant le caractère alcool est si nettement accusé vis-à-vis du chlorure d'acétyle.

L'intensité de cette action modificatrice est évidemment en rapport avec le nombre des radicaux substituants, présents dans la molécule. C'est ce que l'on constate dans les dérivés hydroxylés. Le glycol propylénique $H_3C—CH(OH)—CH_2(OH)$ subit encore et assez vivement l'action du brome dans les mêmes conditions que l'alcool isopropylique lui-même, alors que cette aptitude a, sinon disparu, du moins est singulièrement atténuée dans le dérivé trihydroxylé correspondant, et ne s'exerce qu'avec une lenteur extrême dans les conditions ordinaires de température. Introduit dans de la glycérine sirupeuse, le brome tombe au fond sans s'y dissoudre; ce n'est qu'à la longue qu'il disparaît en même temps que le liquide s'épaissit encore davantage et se colore.

Sur l'acide lactique $H_3C—CH(OH)—CO(OH)$, qui équivaut à un dérivé tri-hydroxylé, l'action immédiate du brome paraît être nulle, quoiqu'il s'y dissolve en le colorant intensément. Je n'ai pas à rappeler ici ce qu'il en arrive dans certaines circonstances, et notamment en présence de l'éther ordinaire (Wichelhaus et Grimaux).

Il paraît en être autrement pour l'hydrogène des groupements hydrocarbonés, dans certains alcools tertiaires à fonctions multiples. J'ai constaté, en effet, que le triméthylcarbinol cyané $CN—C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}$, c'est-à-dire le nitrile

oxy-isobutyrique, subit beaucoup plus facilement l'action du brome que l'alcool simple lui-même qui lui correspond.

Le brome se dissout dans le nitrile oxy-isobutyrique, avec un échauffement sensible. Après quelque temps, la décoloration se produit et, sans dégagement de gaz bromhydrique, il se dépose dans le liquide un corps solide incolore. La réaction est plus rapide encore avec le nitrile méthyl-éthyl-acétonique $CN-C\begin{cases}CH_3\\CH_2-CH_3\\OH\end{cases}$ qui renferme le groupement $-CH_2-$, et surtout avec le nitrile méthyl-isopropylique $NC-C\begin{cases}CH_3\\CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\\OH\end{cases}$ qui renferme le groupement $-CH<$. Ces produits solides disparaissent au contact de l'eau; peut-être représentent-ils la combinaison de l'acide bromhydrique avec le nitrile dans son composant —CN.

Mais le moment n'est pas venu de m'occuper de ces réactions en elles-mêmes et des produits qui en sont le résultat. C'est un objet qui mérite un examen particulier. Comme je l'ai déjà dit, je n'ai voulu dans cette note que constater des différences au point de vue de la caractéristique pratique de deux groupes d'alcools mono-atomiques aliphatiques.

Sur l'addition de l'acide hypochloreux (CO)Cl aux composés à soudure éthylénique [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Transformant les composés à soudure éthylénique $\overset{|}{\underset{|}{C}}=\overset{|}{\underset{|}{C}}$ en alcool et éther chlorhydrique $(HO)\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}Cl$, l'acide hypochloreux HO—Cl constitue un des systèmes additionnels aux composés non saturés des plus intéressants. C'est à CARIUS que revient le mérite de son introduction dans la pratique expérimentale: en 1862, il fit connaître le produit de sa combinaison à l'éthylène $H_2C=CH_2$, c'est-à-dire la mono-chlorhydrine éthylénique [2]). Il est regrettable que ce réactif important soit encore relativement malaisé à préparer. Cette circonstance, jointe à son instabilité relative et à la complication des manipulations qu'exigent l'extraction et la purification des produits qu'il détermine, explique l'emploi restreint que l'on en a fait jusqu'ici.

Quoi qu'il en soit, l'acide hypochloreux a été mis en usage, depuis CARIUS, par divers chimistes tant du nouveau que de l'ancien monde. Je l'ai employé moi-même à diverses reprises et non sans succès. La nature des chlorhydrines-

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 8, pp. 523—557, 1906.

[2]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CXXIV, p. 205, et t. CXXVI. p. 195.

alcools qu'il détermine a fait l'objet depuis une trentaine d'années d'une controverse intermittente, réveillée dans ces derniers temps par des chimistes américains. Mon intention n'est pas d'en faire ici l'exposé, qui m'entraînerait à de longs développements auxquels je n'ai pas le temps de me livrer; ces faits me paraissent d'ailleurs suffisamment connus des chimistes que ces recherches intéressent spécialement. Mais il m'a paru qu'il ne serait pas inutile de rappeler la part que j'ai prise à ce débat, afin de préciser l'état où en est la question en ce moment.

Il s'agissait et il s'agit encore de savoir comment se répartissent les radicaux —OH et Cl dans le système éthylénique $\overset{|}{\underset{|}{C}}=\overset{|}{\underset{|}{C}}$, alors que celui-ci n'est pas constitué de deux moitiés symétriques ou plutôt identiques, comme dans l'éthylène lui-même $H_2C=CH_2$, ou bien, quand cette identité de composition existe, alors que tout n'est pas identique de part et d'autre de ce système, dans la molécule totale, circonstance qui se présente dans des composés du genre que voici:

a) Système —CH=CH—, bi-substitué symétrique.

$$CH_3—CH_2—CH=CH—CH_3$$
$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH—CH=CH—CH_3$$
$$C_6H_5—CH=CH—CH_3$$
$$CN—CH=CH—CH_3$$
$$(HO)CO—CH=CH—CH_3.$$

b) Système >C=C<, tétra-substitué symétrique.

$$\left.\begin{matrix}H_5C_2\\H_5C_2\end{matrix}\right\rangle C=C\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

En ce qui concerne les oomposés à soudure éthylénique dissymétriques, les divers cas qui se présentent, rap-

portés aux dérivés de méthylation qui sont les plus simples, sont les suivants:

a) Dérivé mono-méthylé $H_3C-CH=CH_2$, propylène.

b) Dérivé bi-méthylé $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>C=CH_2$, isobutylène.

c) Dérivé tri-méthylé $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>C=CH-CH_3$, amylène ordinaire. Éb. 37°—38°.

Les recherches qui m'ont occupé sur cet objet sont anciennes, puisqu'elles remontent à une trentaine d'années. Elles concernent exclusivement les deux premiers systèmes $-CH=CH_2$ et $>C=CH_2$, le troisième n'étant guère abordable à cette époque, où ses représentants n'étaient pas ou peu connus d'une manière certaine.

A. — Système $-HC=CH_2$.

1°. Propylène.

Chlorhydrine propylénique hypochloreuse $C_3H_6(OH)Cl$.

Au cours de recherches sur quelques hydrocarbures de la série C_nH_{2n}, Butlerow fut amené, en 1867, pour déterminer la structure du propylène C_3H_6, à combiner cet hydrocarbure avec l'acide hypochloreux. On ne trouve pas dans son mémoire [1]) la description de la chlorhydrine qu'il a ainsi obtenue, soit avec le propylène dérivé de l'iodure d'allyle, soit avec le même gaz, produit de la décomposition de l'alcool amylique de fermentation. Il s'est borné à la réduire par l'amalgame sodique, en présence de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique; il recueillit ainsi un alcool bouillant de 80° à 90° qui, soumis à l'oxydation par le mélange chromique, fournit de l'acétone (éb. vers 60°) combinable au bisulfite sodique et donnant elle-même, par une oxydation ultérieure, de l'acide acétique. Cet alcool était évidemment de l'alcool iso-propylique $H_3C-CH(OH)-CH_3$.

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CXLV, pp. 279 et suiv.

Cette question fut reprise et étudiée à nouveau quelques années plus tard par un des élèves de BUTLEROW. Le mémoire de celui-ci, MARKOWNIKOFF, parut en 1870 [1]).

MARKOWNIKOFF identifia cette chlorhydrine, dont il fixa le point d'ébullition à 127°, avec celle d'OSER [2]) qui résulte de la combinaison de l'acide HCl avec l'oxyde de propylène $CH_3-CH-CH_2$ (O). Oxydée par le mélange chromique, elle lui fournit un composé à odeur piquante, bouillant vers 118°, qu'il prétendit être de l'acétone monochlorée $ClCH_2-CO-CH_3$. Cela étant, MARKOWNIKOFF attribua à cette chlorhydrine propylénique, hypochloreuse par son origine, la formule $H_3C-CH-(OH)-CH_2Cl$, qui en fait l'alcool isopropylique monochloré; cette formule indique suffisamment comment s'étaient placés les radicaux —OH et Cl dans le système non saturé $-HC=CH_2$ du propylène C_3H_6.

Je m'occupai peu après des produits d'addition de l'acide hypochloreux aux dérivés allyliques, $C_3H_5.X$, de divers genres [3]). Les dérivés allyliques sont, comme l'on sait et comme on le savait déjà alors, les dérivés primaires du propylène, comme l'exprime la formule $H_2C=CH-CH_2X$. Je constatai qu'en s'ajoutant à l'acide hypochloreux (HO)Cl, ces dérivés allyliques $C_3H_5.X$ se transforment sans exception en chlorhydrines glycériques $C_3H_5.X(OH).Cl$, lesquelles sont susceptibles de se transformer à leur tour, par oxydation à l'aide de l'acide azotique, en des acides chloropropioniques. Je réalisai notamment l'oxydation de la dichlorhydrine $C_3H_5.Cl(OH)Cl$, produit de l'addition de (HO)Cl au chlorure d'allyle $H_2C=CH-CH_2Cl$, opération qui me fournit, dans

---

[1]) Liebig's Annalen, t. CLIII, pp. 251 et suiv.

[2]) Id, I Supplement Band, p. 253 (année 1861).

[3]) Voir mon mémoire, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3e série), t. XXXVI, p. 357, avril 1874.

des conditions avantageuses, de l'acide bi-chloropropionique $ClH_2C-CHCl-CO(OH)$. Un peu plus tard fut réalisée par un de mes élèves, M. U. Waregy—Massalsky, l'oxydation, dans les mêmes conditions, de deux chlorobromhydrines $C_3H_5.Cl.Br.OH$, l'une provenant de l'addition de l'acide hypochloreux HO.Cl au bromure d'allyle $H_2C=CH-CH_2Br$, l'autre de l'addition de l'acide hypobromeux au chlorure d'allyle $H_2C=CH-CH_2Cl$. Il en résulte les deux acides chloro-bromo-propioniques isomères, à savoir pour la première $BrCH_2-CHCl-CO(OH)$ et pour la seconde $ClCH_2-CHBr-CO(OH)$ [1]).

Je tiens à ajouter que si ces oxydations nitriques donnent un rendement en acides relativement avantageux, ce rendement n'est pas et même est loin d'être intégral. Je ne vais pas plus loin que la constatation de ce déficit dont on devine les raisons multiples. Quoi qu'il en soit, j'étais en droit d'en conclure que lors de l'addition de l'acide hypochloreux HO.Cl [2]) aux dérivés allyliques $H_2C=CH-CH_2X$, du chlore se fixe sur le composant $=CH$, le moins hydrogéné, et de l'hydroxyle HO— sur le composant $=CH_2$, le plus hydrogéné du système éthylénique. Si j'ajoutais qu'une notable quantité de chlore et une notable quantité d'hydroxyle se fixent de cette manière dans la molécule totale, je resterais encore dans la rigoureuse vérité du fait expérimental; mais j'en sortirais si j'essayais de préciser dans quelle mesure se fait l'addition de ces deux radicaux Cl et —OH vis-à-vis des groupements $HC=$ et $H_2C=$. Elle

---

[1]) Voir au sujet de ces composés:

a) Outre ma note citée plus haut, celle intitulée: Sur les produits d'addition des composés allyliques à l'acide hypobromeux. (Id., p. 521.)

b) La dissertation de M. Massalski: Recherches sur les acides chloro-bromo-propioniques glycériques $C_2H_3ClBr-CO(OH)$. Louvain, 1875.

[2]) Et ce que je dis de l'acide (HO) Cl, s'applique évidemment aussi à l'acide (HO)Br, dans une mesure que je ne puis pas déterminer.

peut être unique, chaque radical manifestant une préférence exclusive pour l'un des composants hydrocarbonés non saturés; mais aussi elle peut être double et s'exercer, pour chacun de ces radicaux, en une mesure égale ou diverse, vis-à-vis de ces composants hydrocarbonés.

Les faits constatés ne m'autorisaient pas à résoudre ces questions. Je le fis toutefois, implicitement dans ma pensée, mais non explicitement dans son expression, et il n'en pouvait pas être autrement, vu la différence radicale que je constatais entre l'oxydation des produits d'addition de l'acide hypochloreux au propylène $H_2C = CH - CH_3$ selon MARKOWNIKOFF et au chlorure d'allyle $H_2C = CH - CH_2Cl$, à la suite de mes expériences personnelles.

C'est ainsi que je fus amené à cette époque, en 1873 et dans les années suivantes, à reprendre l'étude de la chlorhydrine propyléniquehypochloreuse ($H_2C - CH - CH_3$) + (HO)Cl.

Quarante-trois litres de gaz propylène furent transformés en cette chlorhydrine. Ce gaz provenait de l'iodure d'allyle C_3H_5—I, selon la méthode si commode indiquée par BERTHELOT, réaction de l'acide chlorhydrique aqueux sur cet éther en présence du mercure [1]).

$$H_2C = CH - CH_2I + HCl + Hg = H_2C = CH - CH_3 + Hg\,Cl\,I.$$

La chlorhydrine obtenue présentait tous les caractères assignés à ce produit par MARKOWNIKOFF. Elle bouillait à 127°—128° sous la pression ordinaire; à 11°, elle avait

---

[1]) J'ai employé pour cette opération environ 500 grammes d'iodure d'allyle. La distillation du liquide restant m'a fourni environ 50 grammes de chlorure $C_3H_5 - Cl$.

BERTHELOT signale déjà, dans son mémoire, la formation d'un composé allylique dont la vapeur souille le propylène, mais il n'en indique pas la nature [1]).

[1]) BERTHELOT, Les carbures d'hydrogène, t. II, pp. 367 et suiv.

pour densité 1.095; 22 grammes en furent oxydés par l'acide azotique [1]).

J'obtins ainsi une certaine quantité d'acide chloropropionique α $CH_3.CHCl—CO(OH)$, identique à celui obtenu précédemment, en 1868, dans l'action de PCl_5 sur l'acide lactique ordinaire [2]) par Buchanan. C'était un liquide incolore, épais et visqueux, ayant pour densité 1.26 à 13° et bouillant, sous la pression ordinaire, sans décomposition, à 180°—185°. Sa densité de vapeur, prise dans l'appareil de Hofmann, à la température d'ébullition de l'aniline, fut trouvée égale à 3.64, la densité calculée étant 3.74. On y trouva 32.87 et 33.08% de chlore, alors que la formule $C_3H_5ClO_2$ en demande 32.72 [3]).

Ce fait positif a, dans sa précision, une valeur démonstrative qu'aucun fait négatif contraire ne peut détruire. La portée ne m'en échappa pas, mais j'eus à cette époque le tort de l'exagérer.

Je me crus en droit de conclure que le propylène se comporte avec l'acide hypochloreux comme les dérivés allyliques en général, en donnant exclusivement une chlorhydrine alcool primaire répondant à la formule $CH_3—CHCl—CH_2(OH)$.

Cela étant, le produit d'oxydation, ajoutai-je, obtenu par M. Markownikoff était, non pas de l'acétone monochlorée, mais bien de l'aldéhyde propionique monochlorée $H_3C—CHCl—CH=O$, composé nouveau qui devait prendre rang parmi les dérivés tri-carbonés [4]).

---

[1]) Voir pour les détails de sa préparation et de son oxydation par l'acide nitrique, ma note des Comptes rendus, t. LXXIX, p. 1259. (Novembre 1874.)

[2]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CXLVIII, p. 149.

[3]) Pour donner à ces chiffres toute leur valeur démonstrative, il faut rappeler que l'acide mono-chloro-acétique est un solide cristallisable, fusible à 62°, qu'il a pour densité de vapeur 3.26 et qu'il renferme 37.55% de chlore.

[4]) Voir la notice citée plus haut, Comptes rendus, p. 1261.

Ces conclusions n'étaient évidemment pas de nature à plaire à M. MARKOWNIKOFF, et il s'efforça de les mettre à néant dans une série de trois communications insérées dans les comptes rendus de l'Académie des sciences de France [1]), sous le titre: Sur les lois qui régissent les réactions de l'addition directe. Je ne m'en occuperai ici qu'en ce qui concerne l'acide hypochloreux et son addition au propylène.

Laissant de côté l'oxydation nitrique et la formation dans ces conditions de l'acide chloro-propionique, MARKOWNIKOFF refit, sur une plus grande échelle et avec un soin minutieux, son expérience primitive de l'oxydation de la monochlorhydrine propylénique d'origine hypochloreuse, par le mélange chromique, et il affirma à nouveau que le produit bouillant vers 120° qu'il obtenait était bien, à la suite de ces constatations expérimentales, de l'acétone monochlorée $H_2C—CO—CH_2Cl$ et non de l'aldéhyde propionique monochlorée. Il constata encore que dans le liquide aqueux provenant de cette oxydation, il se trouve de l'acide acétique et peut-être, dit-il, de l'acide formique.

„Il est évident, dit MARKOWNIKOFF, que l'oxydation de „la chlorhydrine propylénique s'accomplit de la manière „suivante: une partie de la chlorhydrine se convertit en „acétone monochlorée C_3H_5ClO et l'autre reste inattaquée, „tandis que C_3H_5ClO s'oxyde particulièrement en acide car„bonique, acide acétique, acide formique. Les résultats de „l'étude des produits d'oxydation de C_3H_5ClO sont entière„ment conformes à cette manière de voir. J'ai employé „pour cette oxydation 4 grammes du corps bouillant de „120°5 à 121°5. Dans l'hypothèse où le corps en question „serait de l'aldéhyde propylique monochlorée, 3 grammes „d'anhydride chromique suffiraient pour le transformer com„plètement en un acide correspondant. Or, pour effectuer

---

[1]) Voir les numéros du 18 et du 26 octobre, et du 2 novembre 1875, tome LXXXI, pp. 668, 728 et 776.

„cette oxydation, il a fallu employer non pas 3 grammes, „mais près de 8 grammes d'anhydride chromique. Pendant „tout le temps de l'oxydation, il s'est dégagé de l'acide „carbonique, et lorsque la couche huileuse eut entièrement „disparu, on n'a pu constater dans le liquide passé à la „distillation que de l'acide acétique et de l'acide chlor- „hydrique; saturé par le carbonate de baryte, ce liquide „a fourni une solution barytique qui est restée neutre à „l'ébullition, preuve qu'elle ne renfermait pas de mono- „chloropropionate de baryte. Transformé en sel d'argent, le „se de barium dissous a fourni de l'acétate et du chlorure.

„Ces résultats ne permettent pas d'envisager la chlor- „hydrine propylénique, poursuit Markownikoff, comme un „alcool primaire CH_3--$CHCl$—$CH_2(OH)$ se transformant, „sous l'action d'agents oxydants, d'abord en aldéhyde chlo- „ropropionique CH_3—$CHCl$—CHO, puis en acide chloro- „propionique CH_3—$CHCl.CO(OH)$" [1]).

Je répondis au mémoire de Markownikoff par deux notes insérées dans les Comptes rendus de l'Académie des sciences de France, notes intitulées: Sur la constitution des mono-chlorhydrines propyléniques et la loi d'addition de l'acide hypochloreux [2]).

Observant que le fait péremptoire de la production de l'acide chloropropionique n'avait pas convaincu mon savant contradicteur, je faisais remarquer que s'il n'avait pas obtenu ce composé, c'est qu'il avait réalisé l'oxydation de la chlorhydrine propylénique en question dans d'autres circonstances que celles où je m'étais placé. Je constatais que l'acide chloropropionique, soumis à l'action oxydante du mélange chromique, fournissait de l'acide acétique. Je constatais encore que la chlorhydrine propylénique, alcool

---

[1]) Voir la dernière note indiquée, pp. 778 et 779.

[2]) Séances du 29 mai et du 12 juin 1876, tome LXXXII, pp. 1266 et 1390.

secondaire $CH_3—CH(OH)—CH_2Cl$, produit de l'hydratation du chlorure d'allyle par l'acide sulfurique ou de la fixation de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de propylène $CH_3—CH—CH_2$ (O), fournissait, de même que l'acétone monochlorée elle-même, des produits différents à l'oxydation suivant la nature de l'agent employé, avec le mélange chromique de l'acide acétique, avec l'acide azotique, au contraire, de l'acide mono-chloro-acétique J'ajoutais encore que dans ces oxydations nitriques, il se forme régulièrement de l'acide oxalique.

En ce qui concerne la nature de la chlorhydrine propylénique et de son produit immédiat d'oxydation, je maintenais mon opinion primitive et, rappelant les faits constatés au sujet des composés allyliques, j'ajoutais sous forme de conclusion générale:

„Lors de l'addition de l'acide hypochloreux à un composé „non saturé renfermant le système $H_2C=CH—$, l'hydroxyle „se fixe sur le chaînon carboné le plus riche en hydrogène „et le chlore sur le chaînon carboné le moins riche en cet élément [1])."

Ce débat se clôtura ainsi provisoirement, chacun persistant dans son appréciation primitive. Je n'éprouve aucun embarras à dire ce que j'en pense aujourd'hui.

Comme il arrive fréquemment dans des controverses de ce genre, la vérité complète n'était d'aucun côté, et de chaque côté elle existait en une certaine mesure. Entre les faits constatés par MARKOWNIKOFF et ceux constatés par moi, il n'existe aucune contradiction réelle, puisque si le composé auquel ils se rattachent est le même, ils ont une origine différente. Si entre l'opinion de MARKOWNIKOFF et la mienne, quant à la localisation des radicaux HO— et Cl de l'acide hypochloreux, dans le système $H_2C=CH$ du propylène, il y a contradiction, c'est que l'une et l'autre

[1]) Note citée, p. 1391.

dépasse le fait expérimental qui lui sert de base. Il faut admettre d'une part que le composé de MARKOWNIKOFF bouillant vers 120°, produit de l'oxydation de la chlorhydrine propylénique hypochloreuse par le mélange chromique, est bien de l'acétone monochlorée $CH_3—CO—CH_2Cl$. Mais il faut admettre en même temps que le produit d'oxydation de cette même chlorhydrine par l'acide azotique est bien aussi de l'acide α chloropropionique $CH_3—CHCl—CO(OH)$.

L'acétone monochlorée caractérise une chlorhydrine alcool secondaire $H_3C—CH(OH).CH_2Cl$; l'acide α chloropropionique, une chlorhydrine alcool primaire $H_3C—CHCl—CH_2(OH)$. La conséquence légitime à tirer immédiatement du rapprochement des faits, c'est que la chlorhydrine propylénique hypochloreuse n'est pas un produit homogène, qu'elle est constituée par le mélange des deux chlorhydrines isomères, l'une alcool secondaire et l'autre alcool primaire [1]).

Et en ce qui concerne l'addition de l'acide hypochloreux, il faut admettre que les radicaux HO— et Cl qui le constituent ne manifestent pas, pour les composants $H_2C=$ et $=CH$ du système non saturé du propylène, une préférence de combinaison exclusive, comme l'impliquent la proposition de MARKOWNIKOFF et la mienne; ils se fixent chacun à la fois et simultanément sur chacun de ces composants $=CH_2$ et $=CH$ [2]).

---

[1]) L'acide acrylique $H_2C=CH—CO(OH)$ est aussi un dérivé propylénique, comme l'exprime fidèlement sa formule représentative.

En 1879 et en 1880, son produit d'addition à l'acide hypochloreux (HO)Cl, l'acide chlorolactique $C_2H_3.(OH).Cl—CO(OH)$, a été l'objet d'une étude approfondie de la part de MM. E. ERLENMEYER et P. MELIKOFF. MELIKOFF avait d'abord pretendu que ce produit d'addition était constitué par un corps unique, l'acide α chloro-lactique $(HO)CH_2—CHCl—CO(OH)$. Il a reconnu plus tard qu'il renfermait en outre de l'acide β chlorolactique $ClCH_2—CH(OH)—CO(OH)$.

Il est inutile d'insister sur l'importance de ces constatations, qui ne laissent aucun doute sur leur exactitude.

[2]) Dans son traité de chimie organique, malheureusement inachevé, ERLENMEYER formule déjà cette opinion, sans l'appuyer toutefois d'aucun fait particulier. T. I, p. 52 (année 1883).

Mais dans quelle mesure se fait ce partage simultané?

Le silence se fit sur cette question du propylène jusqu'en 1899. En cette année [1]) parut un mémoire d'un chimiste américain, M. ARTHUR MICHAËL, intitulé: Ueber einige Gesetze und deren Anwendung in der organischen Chemie. Au milieu de diverses autres questions, l'auteur traitait à son tour celle de la fixation de l'acide hypochloreux sur le propylène. Ayant étudié surtout, à un nouveau point de vue [2]), le produit d'oxydation de la chlorhydrine propylénique hypochloreuse par le mélange chromique, il le regardait aussi comme de l'acétone monochlorée et se rangeait à l'avis de MARKOWNIKOFF, en ce qui concerne la fixation de l'acide hypochloreux.

Ce travail n'a pas changé ma manière de voir.

Si M. MICHAËL n'a pas trouvé, ou n'a trouvé qu'une quantité insignifiante d'acide chloropropionique parmi les produits de l'oxydation nitrique de la chlorhydrine propylénique $C_3H_6 + (OH)Cl$, il n'en résulte pas que je n'en aie pas obtenu autrefois. La transformation facile de cet acide en acide oxalique, par oxydation, explique fort naturellement l'insuccès du chimiste américain.

J'ai persisté dans la manière de voir à laquelle le temps et la réflexion mûrie sur les faits m'avaient amené. Ce que j'y puis ajouter, à la suite de ces constatations nouvelles, c'est que les radicaux HO— et Cl de l'acide hypochloreux ne se fixent pas en quantités égales sur chacun des composants $H_2C=$ et $=CH$ du système non saturé; l'hydroxyle affecte surtout le composant $HC=$ et le chlore le composant $H_2C=$, de manière à former principalement de la chlorhydrine alcool secondaire $H_3C—CH(OH)—CH_2.Cl$. Si je tiens compte des faits constatés en ce qui concerne les dérivés allyliques et notamment le chlorure d'allyle $H_2C=CH—CH_2.Cl$, j'ajouterai que la présence

---

[1]) Journal für praktische Chemie (2), t. LX. pp. 286, 409.

[2]) Mémoire cité, p. 456.

d'un élément négatif énergique, tel que le chlore, dans le composant saturé du propylène, voisin du système non saturé $—C_2H_3$, modifie l'addition de l'acide hypochloreux à ce système; elle détermine le radical —OH à se fixer surtout et peut-être exclusivement sur le composant $H_2C=$, le plus hydrogéné [1]). Les faits manquent jusqu'ici pour déterminer d'une manière exacte et précise la proportion de ce partage. On pressent qu'ils doivent être de la plus haute difficulté à trouver.

Dans un mémoire publié en 1903 [2]), j'ai fait connaître et examiné, au point de vue de leurs différences, les deux chlorhydrines propyléniques isomères $C_3H_6(OH)Cl$:

α) $CH_3-CH(OH)—CH_2Cl$, la chlorhydrine isopropylique, alcool secondaire;

β) $CH_3—CHCl—CH_2(OH)$, la chlorhydrine propylique alcool primaire,

---

[1]) Une influence directrice de ce genre se constate dans l'acide crotonique $H_3C—CH=CH—CO(OH)$.

Les composants du système éthylénique y sont identiques, mais, comme la formule l'indique, les groupements $—CH_3$ et —CO(OH) auxquels ils sont associés, sont fort différents et déterminent tout à la fois dans leur manière d'être et leur manière d'agir, une modification. Aussi, si en s'ajoutant à l'acide hypochloreux (HO)Cl, l'acide crotonique détermine la formation de deux acides chloro-oxy-butyriques isomères, selon Erlenmeyer et K. Müller [1]), l'acide β oxy-$CH_3—CH(OH)—CHCl—CO—OH$ existe dans le mélange en quantité tellement prédominante, que, selon P. Melikoff, qui s'est occupé plus tard de cet objet, cet acide se forme seul [2]); les deux complexes bi-carbonés de l'acide crotonique étant $C_2HO(OH)$ et C_2H_4, l'hydroxyle se fixe exclusivement sur ce dernier, qui est le plus riche en hydrogène et non oxygéné.

Les choses se passent ici plus simplement que dans le cas de l'acide acrylique $H_2C=CH—CO(OH)$.

[2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences, pp. 397—431. Ce Recueil t. XXII, p. 319—348.

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XV. p. 49, année 1882.

[2]) Liebig's Annalen, t. CCXXXIV (1886), p. 201.

la première qui bout à 126°—127° et la seconde qui bout à 133°—134° sous la presson de 762 milimètres [1]).

Mais leur différence est surtout marquée au point de vue de la nature de leurs produits d'oxydation, tant par l'acide azotique que par le mélange chromique.

Je regrette de n'avoir pas encore eu jusqu'ici à ma disposition de la chlorhydrine propylénique hypochloreuse $C_3H_6 + (HO)Cl$ pour déterminer, sous ce nouveau point de vue, la nature de ce produit, que l'on ne peut regarder comme homogène. Je serais bien aise de rencontrer un élève de bonne volonté qui voulût bien se charger de faire cet examen dont le résultat offre un si puissant intérêt.

2° Amylène.

Au printemps de l'année 1876, je me suis occupé aussi du produit d'addition de l'acide hypochloreux à l'amylène C_5H_{10}.

---

[1]) Ces différences de volatilité sont moins considérables que ne le fait supposer la différence dans le point d'ébullition que détermine la méthylation des groupements $-CH_2(OH)$ et $-CH_2Cl$ dans les composés bi-carbonés simples.

$CH_3—CH_2Cl$	Eb. 12°	+ 24°
$CH_3—CHCl—CH_3$	Eb. 36°	
$CH_3—CH_2(OH)$	Eb. 78°	+ 4°
$CH_3—CH(OH)—CH_3$	Eb. 82°	

Il est probable que la différence de volatilité serait normale ou, pour parler plus exactement, beaucoup plus considérable entre des chlorhydrines isomères discontinues, de l'ordre $—C—(CH_2)_2—C$, telles que

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2(OH) \end{array} \qquad \text{et} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

J'espère être à même de confirmer expérimentalement cette prévision, dans un prochain avenir.

Cet amylène provenait de l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure d'amyle ordinaire. Il répondait par conséquent, en grande partie du moins, à la formule $(H_3C)_2$—CH—CH$=$CH$_2$ et était constitué d'isopropyl-éthylène.

Je regrette de ne plus retrouver dans mon journal de travail que des indications peu complètes au sujet de cette recherche.

Cette chlorhydrine amylénique bouillait de 142° à 145° sous la pression de 750 millimètres, sa densité de vapeur, déterminée dans l'appareil de Hoffmann, à la température d'ébullition de l'aniline, a été trouvée égale à 4.49. La densité calculée est 4.23.

On y a trouvé 28.79 et 21.40% de chlore, alors que la formule $C_5H_{10}(OH)Cl$ en demande 28.97%.

Soumise à l'oxydation nitrique, cette chlorhydrine amylénique a fourni un acide, liquide quelque peu épais, bouillant au delà de 200°, vers 210°—215°; 27 grammes de produit avaient été consacrés à cette oxydation. Cet acide, dont la pureté laissait évidemment encore à désirer, a conduit à 24.11 et 24.3% de chlore, alors que la formule d'un acide valériqne, en C_5, monochloré $C_5H_9ClO_2$, correspond à 26% de chlore [1]).

Quelque défectueuse que soit cette analyse, elle suffit pour démontrer que la chlorhydrine amylénique $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH—CH=CH_2\right)(OH)Cl$ devait renfermer, je ne dis pas se constituer, une certaine quantité de la chlorhydrine alcool primaire $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH—CHCl—CH_2(OH)$ qui seule pouvait fournir un acide.

Ces expériences n'ont pas été continuées depuis lors. J'ajoute que cet acide isovalérique monochloré a

---

[1]) Ces déterminations numériques ont été faites par M. G. Bruylants, à cette époque mon assistant, et ajourd'hui mon collègue à l'Université de Louvain.

été, depuis cette époque, préparé et décrit à l'état de pureté par l'un de mes élèves, M. Léon Servais [1]). C'est un liquide épais, cristallisable par le froid, fondant à 16° et bouillant sans décomposition bien sensible à 210°—212° sous la pression ordinaire.

M. Servais l'a obtenu en hydratant le nitrile isopropylique α chloré $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CHCl-CN$, éb. 154°—155°, produit de l'action de PCl_5 sur la cyanhydrine isovalérique $(CH_3)_2=CH-CH=O + HCN$.

Une chlorhydrine amylénique, produit de la fixation de l'acide hypochloreux HO.Cl sur l'amylène ordinaire, c'est-à-dire le triméthyl-éthylène $(CH_3)_2=C=CH-CH_3$, a été dans ces dernières années l'objet de recherches de la part de divers chimistes russes. Je n'ai pas à m'en occuper ici.

B. Système éthylénique bi substitué.

$$>C=CH_2.$$

C'est celui qui s'éloigne le plus du système éthylénique primitif $H_2C=CH_2$; à ce titre, il offre un intérêt tout particulier. Je m'en suis occupé en ce qui concerne l'isobutylène, son représentant le plus simple $(H_3C)_2=C=CH_2$, hydrocarbure qui s'obtient aisément par la réaction de la potasse alcoolique sur l'iodure d'isobutyle $(CH_3)_2CH-CH_2I$.

C'est Butlerow qui, le premier, en 1867, réalisa l'addition de l'acide hypochloreux à l'isobutylène [2]).

Il décrivit cette chlorhydrine comme bouillant à 137°. Sa réduction par l'amalgame sodique, en présence d'eau acidulée par HCl, lui fournit de l'alcool isobutylique $(H_3C)_2=CH-CH_2(OH)$, éb. 106°—107°, qui, soumis lui-

---

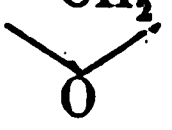
[1]) Voir son mémoire intitulé: Sur les acides valériques α chlorés dans les Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences) pour 1900, pp. 695—724. Ce Recueil t. XX, p. 42.

[2]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CXLIV, pp. 25 et suiv.

même à l'oxydation, se transforma en acide isobutyrique, acide dont le sel calcique est si caractéristique.

L'importance de cette observation, si différente dans son résultat de celle constatée pour la chlorhydrine propylénique par le même auteur, est évidente dans la conséquence qu'elle autorise à tirer; cette chlorhydrine isobutylénique est d'ordre primaire et doit correspondre à la formule $(CH_3)_2 = CCl—CH_2(OH)$.

Pour être autorisé à enlever à cette réaction sa valeur, il faudrait admettre que l'alcool isobutylique vient de l'hydrogénation de l'oxyde de butylène $(CH_3)_2 = C—CH_2$ [1]),



produit de l'action d'un alcali sur la chlorhydrine, mais cet oxyde ne peut se faire qu'en présence d'une liqueur alcaline, et Butlerow a opéré en liqueur acide. Je ne voudrais pas ajouter qu'un chimiste éminent et de la force de Butlerow sait ce qu'il fait. Il faut donc bien admettre que l'alcool isobutylique est le produit direct de la réduction de la chlorhydrine elle-même et, partant de là, que celle-ci renferme le complexe $>CCl—CH_2(OH)$.

Je fus naturellement amené, à la suite de mes recherches sur la chlorhydrine propylénique et de ma discussion avec Markownikoff, à m'occuper à mon tour de la fixation de l'acide hypochloreux sur l'isobutylène. Ces études datent de l'été de 1876. Il en a paru un court résumé dans le Bullletin de la Société chimique de Paris [2]).

Le gaz isobutylène se combine aisément avec l'acide hypochloreux. Il en résulte une chlorhydrine $[(CH_3) = C.CH_2]OH.Cl$ qui constitue un liquide absolument analogue à la chlorhydrine propylénique de même origine.

---

[1]) C'est ce qu'admet A. Michaël, pour enlever à la réaction de Butlerow la valeur démonstrative qui l'embarrasse. (Voir Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XXXIX, p. 2160, année 1906.)

[2]) Tome XXVI (nouvelle série), p. 23. Séance du 2 juin 1876.

Sa densité à la température ordinaire est 1.14. Elle bout, dans les mêmes conditions, à 128°—130° [1]). Sa densité de vapeur, déterminée dans l'appareil de HOFMANN, dans la vapeur d'eau à 100°, a été trouvée 3.62, la densité calculée est 3.74.

On a trouvé dans ce produit 32.69 et 33.11% de chlore, alors que la formule en demande 32.71%.

Cette chlorydrine a été soumise à l'oxydation nitrique. On en a consacré 20 grammes à cette opération; additionnés de 70 grammes du mélange ordinaire des deux acides nitriques [2]), on les a chauffés au bain d'eau, pendant dix heures environ. Il ne s'est pas déposé d'huile insoluble piquante. Le liquide clair restant a été épuisé par l'éther pour en retirer l'acide carboné probablement formé. Après quelques distillations, j'ai obtenu une certaine quantité d'un liquide acide, épais et visqueux, bouillant vers 190° en se décomposant partiellement, que j'ai considéré comme étant de l'acide chloro-isobutyrique $(CH_3)_2 = CCl - CO(OH)$

On y a trouvé 28.01 et 27.90% de chlore, alors que la formule en demande 28.98. L'acétone monochlorée renferme 38.38% de chlore.

Il est probable que je n'ai pas eu à cette époque une quantité assez notable de ce produit acide pour en faire l'éther qui m'aurait permis de déterminer des chiffres plus précis, quant à la volatilité et la teneur en chlore.

Quoi qu'il en soit, à la suite de ces constatations, je

---

[1]) Au tome Ier, 3e édition, page 246 du grand traité de BEILSTEIN, il est question de la chlorhydrine isobutylénique, d'origine hypochloreuse. J'y lis: „Siedep: 126°—127° bei 736,4 mm. (EVANS, Ph. Ch. 7, 338)."

C'est en 1876 que j'ai corrigé le point d'ébullition, 137°, attribué inexactement à ce composé. Le tome 1er du Zeitschrift für physikalische Chemie remonte à 1887. Alors que M. EVANS a fait cette correction, elle existait depuis dix-huit ans dans ma notice de 1876.

[2]) 70 grammes d'acide nitrique ordinaire et 30 grammes d'acide fumant.

conclus que la chlorhydrine isobutylénique $C_4H_8(OH)Cl$ répondait à la formule

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CCl—CH_2(OH).$$

Ma note du Bulletin de la Société chimique se termine par cette déclaration:

„L'addition de l'acide hypochloreux à un composé saturé „renfermant le système $=C=CH_2$ a donc lieu conformément à la loi générale que j'ai formulée précédemment, „à savoir que le chlore se fixe sur le chaînon carboné le moins hydrogéné et l'hydroxyle (OH) „sur le chaînon le plus hydrogéné."

L'oxydation réalisée par moi et la réduction réalisée précédemment par Butlerow s'accordaient donc pour faire de la chlorhydrine isobutylénique hypochloreuse un alcool primaire, monochloré tertiaire, renfermant le complexe $>CCl-CH_2(OH)$. C'est ce que Butlerow fit remarquer peu après [1]).

Je n'hésite pas à reconnaître aujourd'hui que cette proposition catégorique dépassait ce que l'on pouvait légitimement conclure de l'expérience, en ce qui concerne la chlor-

---

[1]) Voir le Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXVI (nouvelle série), année 1876, 2e semestre, page 439. Voici comment s'exprime Butlerow:

„Je crois devoir remarquer que l'oxydation de la chlorhydrine en „question, que M. Henry a exécutée, vient confirmer seulement ce que „j'ai démontré, il y a neuf ans, en préparant par la même voie cette „chlorhydrine et en la transformant en alcool isobutyliqne primaire „(pseudo-propyl-carbinol) par l'action de l'amalgame de sodium. Un „extrait de ce travail (quoique pas tout à fait correct) se trouve dans le Bulletin de 1867, 2e semestre, page 189."

L'incorrection que relève ici Butlerow concerne peut-être le point d'ébullition de cette chlorhydrine qu'il avait établi à 137°.

Il n'est pas inutile que je fasse remarquer encore que la chlorhydrine propylénique, d'origine hypochloreuse, soumise à l'action réductrice de l'amalgame sodique, a fourni à Butlerow, contrairement à la chlorhydrine isobutylénique, un alcool secondaire. Cette discordance m'avait frappé, comme je l'ai dit plus haut.

hydrine isobutylénique comme en ce qui concerne la chlorhydrine propylénique. De la réduction et de l'oxydation, il fallait admettre que cette chlorhydrine en C_4 renfermait un produit dans la molécule duquel se trouvait le complexe $>CCl—CH_2(OH)$, mais rien ne prouvait que ce produit fût homogène et ne renfermât que cela.

On présume bien que le rendement en acide chloro-isobutyrique de l'oxydation nitrique de la chlorhydrine en C_4 a été peu élevé, en dessous même du rendement habituel dans des opérations de ce genre. Cela étant, on pourrait inférer, non sans raisons en apparence, que la teneur en produit alcool primaire de cette chlorhydrine en C_4 ne devait pas être considérable.

Dans un mémoire publié en 1901: Sur les chlorhydrines isobutyléniques isomères, etc. [1]), un chimiste américain, M. A Michael, déclare qu'il n'a pas réussi à obtenir de l'acide chloro-isobutyrique par l'oxydation nitrique de la chlorhydine isobutylénique d'origine hypochloreuse

Dans un mémoire tout récent [2]), M. Michael donne des

---

[1]) Journal für praktische Chemie, t. LXIV, p. 102.

[2]) Berichte, etc., t. XXXIX, p. 2157, séance du 28 mai 1906. — Arthur Michael et Virgil L. Leighton.

J'avais constaté, en 1876, que la chlorhydrine isobutylénique d'origine hypochloreuse bout à 128°—130° au lieu de 137°, comme l'avait indiqué autrefois Butlerow. MM. Michael et Leighton lui assignent aussi un point d'ébullition voisin de 130°, 128°—129° pour le produit obtenu à l'aide de l'acide hypochloreux mercuriel (HgO aq. + chlore), 128°—129° pour la presque totalité du produit obtenu à l'aide de l'acide hypochloreux fait par la réaction de l'acide borique sur la solution du chlorure de chaux.

Le produit de l'addition de l'acide hypochloreux mercuriel à l'isobutylène renferme, selon ces auteurs, à côté de la chlorhydrine $C_4H_8(OH)Cl$, éb. 128°—129°, un produit bouillant plus haut, à 170°—175°, qui, par sa teneur en chlore, correspond à l'alcool butylique tertiaire bi-chloré $C_4H_7 . Cl_2 . (OH)$.

Je tiens à faire observer à cette occasion que ce produit ne peut pas être la chlorhydrine isobutylénique bi-chlorée, de la formule $(H_3C)_2 = C(OH)—CHCl_2$. Celle-ci résulte, comme on l'a constaté

renseignements sur l'opération qu'il a réalisée. J'éprouve de cet insuccès plus de regret que d'étonnement. On conçoit qu'un acide de la formule $(CH_3)_2 = CCl—CO(OH)$ soit encore moins stable, en présence d'une source d'oxygène, que l'acide α chloropropionique $H_3C—CHCl—CO(OH)$ qui s'oxyde déjà si aisément. Or, M. MICHAEL a consacré à cette oxydation dix grammes de chlorhydrine isobutylénique seulement, alors que j'en ai mis en réaction, comme je l'ai dit plus haut, vingt. Pour oxyder ces 20 grammes, je n'avais employé que 70 grammes d'acide azotique, alors que les 10 grammes du chimiste américain ont été soumis à l'action de 50 grammes du même acide [1]). Il est superflu d'insister sur la différence des conditions dans lesquelles cette oxydation a été exécutée par M. MICHAEL et par moi, et l'on s'explique aisément qu'il n'ait guère recueilli que de l'acide oxalique. Quoi qu'il en soit, ce fait négatif ne peut pas avoir la puissance, que lui prête indûment son

---

dans mon laboratoire, de la réaction du méthyl-bromure de magnésium $CH_3.Mg.Br$ soit sur le bi-chloro-acétate d'éthyle $Cl_2CH—CO(OC_2H_5)$, soit sur l'acétone bi-chlorée dissymétrique $CH_3—CO—CHCl_2$. Elle bout à 151°—152°, sous la pression de 772 millimètres, et son acétate $(H_3C)_2 = C(C_2H_3O_2)—CHCl_2$ à 174°—175° sous la même pression. Son homologue immédiatement supérieur $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C—CH_2 \end{matrix} > C(OH)—CHCl_2$, de l'action de $(H_3C—CH_2).MgBr$ sur $CH_3—CO.CHCl_2$, bout à 169°—170°.

Le produit des deux chimistes américains ne peut être que

$$\alpha \quad \begin{matrix} & CH_2Cl \\ & | \\ CH_3— & C(OH) \\ & | \\ & CH_2Cl \end{matrix} \qquad \text{ou} \qquad \beta \quad \begin{matrix} & CH_2Cl \\ & | \\ CH_3— & C—Cl \\ & | \\ & CH_2(OH) \end{matrix}$$

Sans vouloir résoudre la nature de ce produit accessoire, j'ajoute que le composé bi-chloré symétrique, désigné α, bout à 174°, sous la pression de 761 millimètres. Je l'ai obtenu par la réaction du méthyl-bromure de magnésium sur l'acétone bi-chlorée symétrique $(ClCH_2)_2 = CO$, que je tenais de la libéralité de M. le Dr DUISBURG, de la fabrique BAYER et Cie d'Elberfeld, auquel il m'est agréable d'exprimer ici tous mes remerciements.

Ces divers produits seront décrits dans un mémoire spécial.

[1]) 15 grammes d'acide fumant et 35 grammes d'acide concentré.

auteur, dn mettre à néant le fait positif que j'ai constaté et prouvé. Il y a longtemps que cette observation de bonne logique et de bon sens a été faite.

Ce mémoire de M. A. Michael fait partie de l'intéressante série d'écrits dont il a commencé récemment la publication sur l'application de ce qu'il appelle le „principe du partage" (Vertheilungsprincip). On prévoit toute l'importance qu'il y a au point de vue de la dynamique chimique, à connaître dans sa réalité précise la composition des produits d'addition des systèmes moléculaires XX′ aux composés carbonés à soudure éthylénique, les plus simples parmi les composés non saturés en général; mais on prévoit en même temps les difficultés dont cette étude est entourée pour arriver à des résultats certains. C'est un champ immense de recherches minutieuses ouvert à l'activité des chimistes. Parmi tous les systèmes additionnels, celui qui me paraît devoir donner des résultats avec le moins de peine est le système $>C=CH_2$ renfermé dans l'isobutylène, parce que c'est celui qui s'écarte le plus du système éthylénique primitif $H_2C=CH_2$, les composants $>C=$ et $=CH_2$ représentant, en une certaine manière, des individualités atomiques de nature différente. J'ajoute que cette différence de manière d'agir entre $>C=$ et $=CH_2$ me paraît aussi devoir être encore plus considérable dans le diphényl-éthylène dissymétrique $(C_6H_5)_2=C=CH_2$ que dans le diméthyl-éthylène $(CH_3)_2C=CH_2$ ou l'isobutylène. C'est ce qui me fait penser qu'en ce qui concerne l'addition du système (HO) et Cl de l'acide hypochloreux, constitué de deux radicaux différents mais négatifs l'un et l'autre, il peut se former, avec l'isobutylène, deux chlorhydrines isomères, comme j'admets qu'il s'en forme deux lors de l'addition de ce même acide hypochloreux (HO)Cl au système hydrogéné dans ses deux composants, du propylène $H_2C=CH—CH_3$.

Pour résoudre d'une manière certaine le problème de la nature de la chlorhydrine isobutylénique d'origine hypo-

chloreuse, il faut à mon sens, comme pour la chlorhydrine propylénique, connaître au préalable les deux chlorhydrines isomères dont elle paraît être un mélange, selon des proportions relatives de sa masse fort diverses pour l'une et l'autre.

Une chlorhydrine isobutylénique, alcool tertiaire, que je désignerai par la lettre α, représentée par la formule

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C(OH)—CH_2Cl,$$

résulte certainement, comme produit homogène, de la réaction dn méthyl-bromure ou du méthyl-iodure de magnésium $CH_3 . Mg . Br$ ou $CH_3 . Mg . I.$ sur l'acétone mono-chlorée $H_3C—CO—CH_2Cl$ ou l'éther acétique mono-chloré $ClCH_2—CO(OC_2H_5)$. Cette chlorhydrine bout à 126°—128°. La différence d'aptitude à l'éthérification chlorhydrique directe des deux composants $—\overset{|}{C}(OH)$ et $H_2C(OH)$ alcool tertiaire et alcool primaire renfermés seuls dans les alcools mono-atomiques en C_4, mais réunis dans le glycol isobutylénique $(H_3C)_2 = C(OH)—CH_2(OH)$, pouvait faire prévoir que celui-ci sous l'action directe de l'aeide chlorhydrique fournirait, seule, la chlorhydrine isobutylénique, alcool primaire, que je désignerai par β et que représente la formule

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C . (Cl)—CH_2(OH).$$

Je crois qu'il en est effectivement ainsi, mais l'expérience m'a appris qu'il n'est pas possible d'isoler du produit immédiat de l'absorption de HCl gaz — ou de l'action de HCl aq. fumant — sur le glycol isobutylénique, un composé bien défini.

Me fondant sur la même différence fonctionnelle, et la préférence que manifeste le composant $—\overset{|}{\underset{|}{C}}—$ pour les corps halogènes, j'ai pensé que, contrairement à ce qui se

passe avec l'oxyde de propylène $H_3C-CH-CH_2$ (O), l'oxyde d'isobutylène $(H_3C)_2-C-CH_2$ (O) me fournirait par son addition à l'acide chlorhydrique HCl, la chlorhydrine isobutylénique β, alcool primaire $(CH_3)_2-CCl-CH_2(OH)$. L'expérience a confirmé pleinement cette prévision. Cette chlorhydrine bout à 132°—133° sous la pression ordinaire, et diffère, en divers points, d'une manière importante de la chlorhydrine α, alcool tertiaire [1]).

On remarquera qu'il y a, entre les chlorhydrines isobutyléniques et les chlorhydrines propyléniques isomères, des différences de volatilité d'nne parfaite correspondance.

$H_3C-CH(OH)-CH_2(Cl)$	Eb. 126°—127°
$H_3C-CH(Cl)-CH_2(OH)$	Eb. 133°—134°
$H_3C > H_3C > C(OH)-CH_2(Cl)$	Eb. 126°—128°
$H_3C > H_3C > C(Cl)-CH_2(OH)$	Eb. 132°—133°

Il me sera possible à présent de reprendre, dans des conditions où il pourra recevoir une solution fondée sur l'expérience, le problème de la nature de la chlorhydrine isobutylénique d'origine hypochloreuse, comme celui de la chlorhydrine propylénique de même origine, et de résoudre par là même le problème plus général du mode de fixation

---

[1]) Voir ma note sur cet objet dans les Comptes rendus de l'Académie des sciences de France, t. CXLII, p. 493, séance du 26 février 1906.

Je tiens à dire qu'au moment où cette réaction a été réalisée dans mon laboratoire, j'avais perdu de vue que M. Michael avait réalisé déjà cette addition, mais dans l'éther (voir son mémoire cité plus haut. Journal für praktische Chemie, t. LXV). Selon M. Michael, cette chlorhydrine bout à 127°—130°; il la signale aussi comme différente de son isomère d'origine hypochloreuse.

du système (HO)Cl sur les systèmes éthyléniques C = C, dissymétriques, des hydrocarbures bivalents.

Je tiens à dire, en terminant, que c'est la publication du récent mémoire de M. A. MICHAEL dans les Bulletins de la Société chimique de Berlin [1]) qui m'a décidé à publier dès à présent ces observations qui attendent le complément important que je viens de signaler.

APPENDICE.

Sur les acides chloro-bromo-propioniques isomères

$C_2H_3ClBr—CO(OH)$.

Ce travail me fournit l'occasion de faire connaître certains produits, faits autrefois dans mon laboratoire, qui se rattachent directement à la question générale que je viens de traiter. Il s'agit des deux acides chloro-bromo-propioniques isomères $C_2H_3 . Cl . Br—CO(OH)$.

L'addition de l'acide hypochloreux (HO)Cl au bromure d'allyle $CH_2 = CH—CH_2Br$ et de l'acide hypobromeux (HO)Br au chlorure d'allyle, détermine deux chlorobromhydrines glycériques [2]) de la formule $C_3H_5 . (OH)Cl.Br$.

Ces deux produits sont, sinon absolument identiques au point de vue physique, au moins fort rapprochés.

$C_3H_5 . Br + (OH)Cl$	Eb. 197°	Densité à	9° 1.764
$C_3H_5 . Cl + (OH)Br$	Eb. 197°—198° P = 746 m.	—	11° 1.759

Leur mode de formation leur attribue toutefois une structure différente. Etant donnée la structure du composé ally-

---

[1]) Tome XXXIX, p. 2157, séance du 28 mai 1906.

[2]) Voir mes notices dans le Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, tome XXXVII, 2e sér., avril 1874, pp. 357 et suiv., et mai 1874, p. 521.

lique primordial $C_2H_3—CH_2X$ ou $CH_2=CH—CH_2X$, cette structure s'exprime prochainement comme suit:

$$C_2H_3(OH)Cl—CH_2Br$$
$$C_2H_3(OH)Br—CH_2Cl.$$

Cette différence consiste, comme on le voit, dans la position des corps halogènes Cl et Br dans le radical allyle C_3H_5 ou $CH_2—CH—CH_2$ des composés glycériques, car l'une et l'autre de ces chlorobromhydrines doit remplir la fonction d'alcool primaire. J'avais constaté en effet que la dichlorhydrine $C_3H_5 . Cl + (HO)Cl$, produit d'addition de l'acide (OH)Cl au chlorure d'allyle, fournit, par oxydation nitrique, de l'acide bi-chloropropionique [1]) α, β

$$CH_2Cl—CHCl—CH_2(OH)$$
$$CH_2Cl—CHCl—CO(OH).$$

Les formules représentatives de ces deux isomères devaient être [2])

$$C_3H_5 . Br + (HO)Cl \qquad (HO)CH_2—CHCl—CH_2Br$$
$$C_3H_5 . Cl + (HO)Br \qquad (HO)CH_2—CHBr—CH_2Cl.$$

L'oxydation nitrique de ces chloro-bromhydrines devait fournir deux acides chloro-bromo-propioniques $C_2H_3Cl . Br—CO(OH)$ isomères, de la formule

$$(HO)CO—CHCl—CH_2Br$$
$$(HO)CO—CHBr—CH_2Cl.$$

Je confiai le soin d'appeler ces deux corps à l'existence et d'en faire l'étude à l'un de mes élèves, M. U. Massalski, qui avait à préparer sa dissertation pour l'obtention du grade

---

[1]) Voir mémoire cité, pp. 388 et suiv.

[2]) Pour rester strictement dans la vérité expérimentale, je dirais aujourd'hui que ces produits devaient se constituer sinon totalement, au moins pour la plus grande partie de ces produits à fonction alcool primaire.

de docteur en sciences chimiques devant la Faculté des sciences de l'Université de Louvain. [1])

C'est du travail de M. Massalski que je me propose de faire ici un compte rendu sommaire, car j'estime que le temps ne lui a pas fait perdre l'intérêt qu'il a présenté à son origine.

Le bromure d'allyle a été fait par l'action de PBr_3 sur l'alcool allylique. A l'aide d'un tube effilé et recourbé par le bas, on fait arriver l'alcool jusqu'au fond de la masse du tribromure.

Quant au chlorure $C_3H_5.Cl$, il a été fait directement, par l'action de HCl gaz sur l'alcool allylique. L'alcool saturé de HCl est chauffé pendant quelque temps, en des ampoules scellées, au bain d'eau [2]).

Le mélange nitro-sulfurique transforme les chlorobromhydrines glycériques en chloro-bromo-nitrines

$$(NO_3)CH_2—CHCl—CH_2Br$$
$$(NO_3)CH_2—CHBr—CH_2Cl$$

Ces chloro-bromo-nitrines sont des liquides incolores, insolubles dans l'eau, d'une densité 1.8 à 17° et bouillant vers 200°, sous la pression ordinaire, mais en se décomposant partiellement, avec dégagement de vapeurs nitreuses.

L'auteur a fait réagir l'acide azotique, dans le but d'obtenir les acides chloro-bromo-propioniques, soit sur les chlorobromhydrines elles-mêmes, soit sur leurs éthers nitriques.

Il a suivi les indications que l'on trouve dans le mémoire

---

[1]) Voir *a*) ma notice préliminaire, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXXVII (2e série), p. 401 (1874);

b) La dissertation intitulée: Recherches sur les acides chlorobromo propioniques isomères $C_2H_3ClBr \cdot CO(OH)$; par Urbain Wareg-Massalski. Louvain, 1875.

[2]) J'ajouterai à cette occasion: 1° que dans la préparation du bromure d'allyle il se forme une certaine quantité de bromure de propylène, qui s'accumule dans les résidus de la rectification de ce produit; 2° que dans la préparation du chlorure dans ces conditions, il se forme, en une quantité appréciable, de l'oxyde d'allyle $(C_3H_5)_2O$.

de M. Tollens concernant la préparation de l'acide bi-bromo-propionique $CH_2Br—CHBr—CO(OH)$ à l'aide de la bi-bromhydrine glycérique $C_3H_5 . OH + Br_2$ [1]). Il se forme toujours dans cette opération, par suite d'une oxydation plus complète, de l'acide oxalique et une huile insoluble, d'odeur piquante, qui se constitue vraisemblablement de dérivés halonitrés du genre de la chloropicrine $Cl_3(NO_2)C$.

L'oxydation étant terminée, on extrait du liquide étendu d'eau l'acide formé par l'éther. Après l'expulsion de celui-ci, il reste un liquide épais et fortement acide. L'expérience a constaté que, ni par la distillation ni par l'évaporation dans le vide, il n'était possible d'obtenir un acide chloro-bromo-propionique pur.

Pour séparer celui-ci de l'acide oxalique auquel il est mélangé, l'auteur a transformé cet acide impur en sel de baryte par $BaCO_3$. L'oxalate de baryte est insoluble dans l'eau et le chloro-propionate reste dissous. On expulse le baryum par l'acide sulfurique étendu, et de la liqueur aqueuse on extrait de nouveau l'acide ainsi purifié par de l'éther dépourvu d'alcool.

Après l'expulsion de celui-ci, il reste un liquide épais qui, abandonné dans le vide sur l'acide sulfurique, se prend en cristaux.

Ces deux acides $C_2H_3—ClBr—CO(OH)$ sont solides, cristallisables, aisément solubles dans l'eau, plus ou moins déliquescents, solubles dans l'alcool et l'éther. A la distillation, ils se volatilisent, mais en se décomposant notablement, avec départ abondant de HX.

Ils doivent avoir la même forme cristalline ou des formes très voisines, car une parcelle solide de l'un détermine la cristallisation de l'autre à l'état de surfusion.

Leur analyse a fourni les chiffres suivants:

---

[1]) Tollens et Munder, Liebig's Annalen, t. CLXVII, p. 122 (année 1873).

Acide $C_2H_3ClBr—CO(OH)$.

$C_3H_4ClBrO_2$.	Calculé °/₀.
C	19.20
H	2.13
Br	42.67
Cl	18.93
Cl, Br	61.60

Acide α $CH_2Br—CHCl—CO(OH)$.

Trouvé °/₀.		
C	19.87	
H	2.52	
Br	42.04	
Cl	19·58	
Cl, Br	61.79	61.60

Acide β CHCl—CHBr—CO(OH).

Trouvé °/₀.	
C	20.30
H	2.46
Br	42.26
Cl	19.34
Cl, Br	61.60

L'acide α fond à 35°, l'acide β à 43°. On remarquera qu'ils sont l'un et l'autre plus fusibles que les acides simples correspondants

$CO(OH)$ Fus. : 50°
$CHCl$
CH_2Cl

$CO(OH)$ Fus. : 64°—65°
$CH\,Br$
CH_2Br

Il en est ainsi habituellement dans les composés mixtes comme dans les alliages.

Selon l'auteur, l'action de la potasse alcoolique, pour éliminer HX, se porte sur le composant $—CH_2X$ terminal; l'acide α fournit KBr et de l'acide acrylique monochloré, tandis que l'acide β fournit KCl et de l'acide acrylique mono-bromé.

L'auteur a préparé, par l'action de HCl sur la dissolution de l'acide dans l'alcool, quelques éthers de l'acide α. Ce sont des liquides, insolubles dans l'eau, volatils sans décomposition.

$CH_2Br—CHCl—CO(OCH_3)$. Densité à 17°, 1.645. Eb. à 185° sous la pression de 761 milimètres.

$CH_2Br—CHCl—CO(OC_2H_5)$. Densité à 18°, 1.5175. Eb. à 194°—195° sous la pression ordinaire.

Les dérivés éthyliques simples correspondants sont:

$CH_2Cl—CHCl—CO(OC_2H_5)$. Densité, 1.3 à 7°. Eb. vers 180°. (L. H.)

$CH_2Br—CHBr—CO(OC_2H_5)$. Densité 1.777 à 15°. Eb. 211°—214°, pression 746 millimètres. (G. Münder).

Sur les terpènes aliphatiques et leurs dérivés [1]),

PAR *M.* C. J. ENKLAAR.

Première Communication.

Aperçu de la littérature.

Le groupe des terpènes aliphatiques, qui n'est connu que de date récente, se distingue de celui des autres terpènes par l'absence de soudures annulaires. Comme leur formule est $C_{10}H_{16}$, ces terpènes doivent présenter dans leur molécule trois soudures doubles. L'accumulation de ces trois doubles soudures dans une chaîne relativement courte donne à ces substances une allure très particulière, et sous plus d'un rapport une signification spéciale. Comme dérivés du méthane, ces corps sont beaucoup plus rapprochés des sucres que les autres terpènes. Les aldéhydes et les alcools de ce groupe — le citral, le citronellal, le géraniol, le linalool et le citronellol — forment pour ainsi dire avec la cétone non saturée, la méthylhepténone, une transition des sucres aux terpènes et aux dérivés du benzène, qui peut-être se réalise dans la plante.

A côté de la physiologie végétale la chimie pure aussi est interessée dans l'étude de ce groupe. En dehors de ces terpènes on ne connaissait pas avant peu d'autres hydrocar-

---

[1]) Voir à ce sujet ma dissertation: „Over ocimeen en myrceen, eene bijdrage tot de kennis van de aliphatische terpenen" (Utrecht, Déc. 1905) et ma communication à la Koninkl. Akademie van Wetenschappen, Janv. 1906.

bures présentant trois doubles soudures dans une chaîne ouverte [1]).

Nos connaissances sur ces terpènes aliphatiques en sont encore au début; l'un de ces terpènes est assez bien connu, notamment le myrcène de l'huile de Bay; c'est aussi celui qu'on obtient le plus facilement. Dans d'autres essences on a trouvé de petites quantités de terpènes aliphatiques, mais jusqu'à présent on n'est pas parvenu à les extraire à l'état pur.

Van Romburgh a obtenu, à Buitenzorg, un deuxième terpène aliphatique, notamment dans l'essence de Ocimum Basilicum, terpène qu'il a appelé ocimène; c'est un liquide, qui possède une densité inferieure à celle des terpènes cycliques, de faible densité et d'odeur agréable, et à allures chimiques remarquables [2]). Il absorbe l'oxygène de l'air, même à température ordinaire, et il se transforme à son point d'ébullition, avec grande rapidité en un isomère à densité un peu plus élevée et à indice de réfraction plus élevé. Parmi les constantes physiques, le faible poids spécifique justifia la conjecture, que l'ocimène était un terpène aliphatique, tandis que l'élévation de l'indice de réfraction le distingua du myrcène, dont il se distingua aussi par l'odeur.

Il est curieux d'aileurs que la réfraction moléculaire de l'ocimène ne correspond pas à ce que le calcul donne pour $C_{10}H_{16}|\overline{=}_3$ Van Romburgh a trouvé un excédant de 1.7.

M. Van Romburgh m'a cédé l'étude de l'ocimène, étude, qui a fait l'objet de ma dissertation. Mes recherches sur cette substance m'ont bientôt conduit à une étude générale des terpènes aliphatiques.

Le seul terpène aliphatique connu, le myrcène, se rencontre

---

[1]) Van Romburgh et Van Dorsten ont décrit un représentant de cette catégorie de substances, notamment le s-hexatriène. (Verslagen Koninkl. Akademie van Wetenschappen. Déc. 1905).

[2]) Verslag van 's Lands Plantentuin te Buitenzorg 1899, p. 48 et Verslag Koninkl. Akademie van wetenschappen. Déc. 1900.

dans l'essence de Bay des Indes occidentales; ce terpène a été découvert par POWER et KLEBER [1]), qui l'ont obtenu à l'état pur par distillation fractionnée dans le vide. L'odeur agréable caractéristique et le peu d'élévation du poids spécifique le font distinguer de tous les autres terpènes; sa réfraction moléculaire démontre la présence de trois doubles soudures, ce qui correspond complètement à ses allures chimiques. Le terpène montrait une grande instabilité, et polymérisait déjà à la température ordinaire en absorbant l'oxygène de l'air; il donnait par oxydation un peu d'acide succinique, tandis que la quantité absorbée de brome montrait l'existence de trois doubles soudures, quoiqu'un produit cristallisé d'addition n'ait pu être isolé. Sous l'influence de l'acide acétique sulfurique, (méthode de BERTRAM), il se produit un alcool à odeur de bergamote, que POWER et KLEBER ont pris pour du linalool en raison de sa transformation en citral par oxydation.

Parmi les auteurs qui ont ensuite étudié ces corps, il faut citer en premier lieu SEMMLER; se conformant à la théorie de THIELE, ce chimiste a recherché, quels terpènes contenaient un système conjugué de doubles liaisons [2]). Seul le phellandrène, parmi les terpènes cycliques, en contient; de même que le phellandrène, le myrcène absorbe deux atomes d'hydrogène, et il se produit un dihydromyrcène, liquide à odeur agréable, contenant dans sa molécule encore deux doubles soudures, et absorbant quatre atomes de brome sans donner toutefois naissance à un bromure cristallisé. Par oxydation il se forme de l'acide lévulinique et une dicétone de la formule:

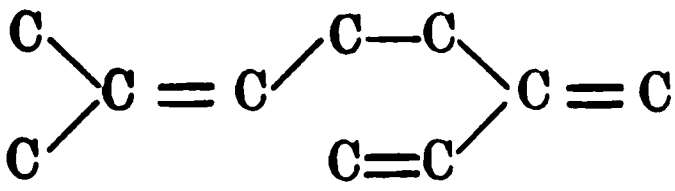
$$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_2—CO—CH_3$$

Cette réaction, mise en rapport avec la formation d'acide succinique par oxydation, aux dépens du myrcène a conduit SEMMLER à établir les formules suivantes:

---

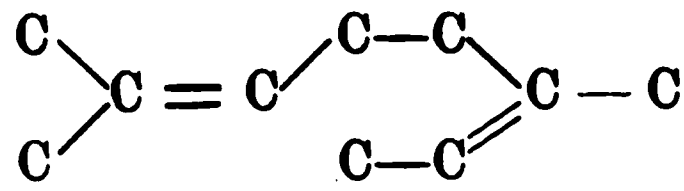
[1]) Pharm. Rundschau (New York), 1895, n°. 18.

[2]) Ber. **34**, 3122 (1901) et Ber., **36**, 1033 (1903).



myrcène.

et



dihydromyrcène.

Dans ses recherches sur le caoutchouc, HARRIES [1]) a étudié les produits de polymérisation du myrcène. En chauffant ce terpène à 300° C en tubes scellés, il a obtenu un liquide, qui contenait des polyterpènes, qui d'après HARRIES devaient être identiques avec le caoutchouc ou très rapprochés de cette substance. Il a préparé aux dépens des polyterpènes, ainsi qu'aux dépens du caoutchouc, les mêmes nitrites; les propriétés physiques du polymyrcène et du caoutchouc diffèrent cependant. Plus tard HARRIES a abandonné ces comparaisons.

BARBIER [2]) a fait des recherches sur l'alcool qui se produit au cours de l'hydratation du myrcène, le myrcénol; les résultats obtenus sont en complet désaccord avec ceux de POWER et KLEBER et de SEMMLER. J'espère moi-même pouvoir bientôt publier des travaux spéciaux sur les alcools, qui se rapportent aux deux terpènes, le myrcène et l'ocimène [3]).

Pour compléter cet exposé, je dois encore signaler que les alcools terpéniques aliphatiques, le géraniol et le linalool, donnent facilement des terpènes, par soustraction d'une molécule d'eau, mais qu'il se produit de la sorte des mélanges de terpènes cycliques et aliphatiques, dont les derniers n'ont pu être isolés parce qu'ils ne forment pas de combinaisons cristallisées.

SEMMLER [4]) a fractionné un tel mélange, obtenu en chauffant le géraniol avec de l'hydrosulfate de potassium; il a extrait un anhydrogéraniol à constantes suivantes:

---

[1]) Ber., **35**, 3256 (1902).

[2]) Bull. Soc. chim. [3] **25**, 687 (1901).

[3]) Les résultats préliminaires de mes recherches sur ce sujet ont déjà été communiqués dans les „Verslagen der Koninkl. Akademie van Wetenschappen", Janv. 1906.

[4]) Ber., **24**, 682 (1891).

Poids spécifique$_{20}$	$n_{d_{20}}$	Point d'ébullition
0.823.	1.488.	173°—176°.

Il existe aussi un anhydrolinalool.

La faible densité et la réfraction moléculaire qui lui correspond sont les principales données qui permettent d'établir le caractère aliphatique. (L'anhydrogéraniol absorbe aussi d'après SEMMLER six atomes de brome ou de l'hydrogène).

Enfin il convient encore d'ajouter que d'après CHAPMAN [1]) l'essence de houblon contient du myrcène en assez grande quantité. Au même lieu CHAPMAN émets l'idée, que l'ocimène de VAN ROMBURGH ne serait que du myrcène. Dans l'exposé qui va suivre, je vais établir si cette idée se justifie.

Recherches personelles.

Examen et purification de l'ocimène. L'ocimène, que j'ai utilisé, présente les constantes établies par VAN ROMBURGH. J'ai suivi la méthode de cet auteur pour la préparation de l'ocimène aux dépens de l'essence.

L'essence de Ocimum Basilicum (selasih besar) que j'ai utilisée présentait les constantes suivantes:

Densité$_{20}$	n_d	Rotation au tube de 200 millim.
0.949.	1.4894.	29° 40′ à gauche.

Par un courant de vapeur on peut séparer facilement le tiers de l'essence, contenant presque tout l'ocimène et une partie de l'eugénol et du sesquiterpène, substances que VAN ROMBURGH a signalées parmi les constituants de l'essence. L'eugénol a été éliminé du distillat par des lavages répétés au moyen de soude caustique à 5%, après quoi j'ai fractionné dans le vide; j'ai obtenu ainsi l'ocimène bouillant de manière constante à 81° sous 30 millim. de

---

[1]) Journ. of the Chem. Soc. Trans. 67, 54 (1895) et 83, 505 (1903).

pression, surtout quand il a été débarrassé préalablement, par une distillation sur du sodium, de faibles traces de substances oxygénées.

L'ocimène ainsi purifié présente les constantes suivantes:

Densité à 15° C.	nd_{18}
0.8031.	1.4857.

tandis que Van Romburgh a trouvé les valeurs:

Densité à 15° C.	nd
0.801.	1.4861.

Analyse:

0.2707 gr. d'ocimène ont donné 0.8765 gr. CO_2 et 0.2945 gr. H_2O.

Trouvé: $C = 88.29\%$; $H = 12.08\%$.

Calculé pour $C_{10}H_{16}$: $C = 88.24\%$; $H = 11.76\%$.

L'ocimène absorbe, comme je l'ai dit plus haut, de l'oxygène aux dépens de l'air, et se transforme ainsi en une résine jaune. Quan la matiére est preservé contre le contact de l'air, elle est stable à la température ordinaire. Conservé pendant une periode de quatre ans dans un climat tropical, il maintient de manière presque constante son indice de réfraction.

L'ocimène est très pur, car la méthode de séparation la plus perfectionnée que je pouvais appliquer, notamment le fractionnement dans le vide par l'appareil de Ladenburg, ne m'a pas permis de modifier les constantes trouvées; pour trois portions consécutives j'ai trouvé les constantes suivantes:

$nd = 1.4857$ $nd = 1.4855$ $nd = 1.4857$

Les recherches suivantes établiront encore sous plus d'un rapport la pureté de l'ocimène.

Mes investigations ont tout d'abord porté sur l'obtention de dérivés cristallisés, jusqu'à présent inconnus pour les terpènes aliphatiques; l'ocimène, traité par le brome, le chlorure de nitrosyle etc., selon la méthode connue de Wallach, ne m'a pas donné de dérivés cristallisés.

Oxydation par le permanganate de potassium. L'agent d'oxydation classique, le permanganate de potassium en solution alcaline, agit d'une toute autre manière qu'à l'égard de terpènes cycliques: l'ocimène est complètement décomposé par oxydation, même par de faibles quantités de permanganate en solution aqueuse. Si des glycols, contenant un nombre égal d'atomes de carbone dans la molécule, prennent naissance, ils sont de suite décomposés; il se produit beaucoup d'acide acétique et des acides gras plus élevés, de l'acide oxalique, de l'acétone, dont on peut démontrer la présence par la réaction de l'iodoforme et par la transformation en p-nitrophénylhydrazone à point de fusion 148°; il se produit aussi d'autres acides caractéristiques, mais tout au plus en très faibles quantités, même quand on oxyde de grandes quantités d'ocimène. Des substances à rendement si faible ne constituent pas un matériel utilisable pour établir une formule, et peuvent s'être formées au cours de réactions accessoires. Tiemann a trouvé un processus analogue d'oxydation pour l'irone, et la décomposition de la molécule ne permit pas d'arriver à une conclusion.

J'ai repris néanmoins l'étude de l'oxydation de l'ocimène par le permanganate, mais en dissolvant cette substance dans l'acétone. L'oxydation est alors beaucoup plus modérée; 10 gr. d'ocimène ne décolorent guère plus que 90 gr. de permanganate. Puis la décoloration s'arrête, même lorsque le liquide est abandonné longtemps au repos. La grande quantité utilisée d'acétone (j'ai employé 5 litres) s'oppose cependant à la séparation par fractionnement des produits de l'oxydation, qui semblent être volatils.

Le bioxyde de manganèse précipité contient une petite quantité de sels organiques, parmi lesquels j'ai pu reconnaître les sels des acides acétique et oxalique, mais aucune trace des acides gras plus élevés qui se recontraient dans la solution aqueuse. En outre j'ai trouvé une petite quantité d'acides non volatils, des glycols et des acides glycoliques, qui rendaient la séparation plus difficile.

J'ai alors oxydé les glycols à nouveau au moyen de l'eau oxygénée; au moyen du peroxyde d'hydrogène à 30 % de Merck j'ai obtenu nne oxydation très vive, avec production d'anhydride carbonique, d'acétone, d'acide acétique et d'un acide non vocatil, dont le sel d'argent avait la composition du malonate d'argent:

0.1378 gr. de substance ont donné 0.0568 gr. CO_2 et 0.0183 gr. H_2O.
Trouvé: C 11.2 %; H 1.2 %.
Calculé pour $Ag_2C_3O_4$: C 11.3 %; H 0.6 %.

Je possédais trop peu de substance pour faire une recherche plus approfondie.

D'ailleurs, quand l'oxydation atteint le même degré, qu'il atteint chez l'ocimène, j'estime la méthode d'oxydation peu sûre pour déduire la formule, c'est ainsi, que l'oxydation du citral par une solution aqueuse de permanganate de potassium a donné à Tiemann et Semmler quantitativement de l'acide lévulinique; avec l'ozone Harries n'a obtenu que des traces d'aldéhyde lévulinique et en même temps une toute autre aldéhyde ou dicétone. Dans l'établissement des formules de structure il faut donc agir avec beaucoup de prudence, quand on veut se baser sur des essais d'oxydation lorsque les glycols ne peuvent pas être isolés.

Hydrogénation. L'hydrogénation de l'ocimène donne des résultats plus importants. Semmler a obtenu un dihydromyrcène en hydrogénant le myrcène par le sodium et l'alcool éthylique. Avec autant de facilité que le myrcène l'ocimène absorbe deux atomes d'hydrogène dans les mêmes conditions. J'ai dissous 30 gr. d'ocimène dans 150 gr. d'alcool absolu, et j'ai introduit dans le ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et pendant un court espace de temps, 30 gr. de sodium. Quand la réaction était terminée, j'ai traité par de l'eau, extrait par de l'éther, distillé l'éther, et puis distillé l'hydrocarbure restant sur du sodium métallique.

J'ai obtenu ainsi le dihydro-ocimène, liquide très mobile d'odeur agréable, dont les constantes ont les valeurs suivantes:

Densité $_{15}$	Nd_{17}	Nd_{19}	p. d'ébull. à 761 millim.
0.7792	1.4507	1.4497	166°—168°

L'analyse conduit à la formule $C_{10}H_{18}$:

0.2130 gr. de substance ont donné 0.680 gr. CO_2 et 0.2543 gr. H_2O.

Trouvé: C 87.05 %; H 13.26 %.

Calculé pour $C_{10}H_{18}$: C 86.97 %; H 13.03 %.

Le dihydro ocimène est complètement réfractaire à une hydrogénation ultérieure par le sodium et l'alcool; une deuxième hydrogénation ne modifie pas les constantes. Par distillation dans le vide dans le flacon de LADENBURG, je ne suis pas parvenu à dédoubler le dihydro-ocimène en deux fractions différentes; j'ai trouvé comme indice de réfraction:

1.4494 pour la première fraction
1.4497 pour la deuxième fraction.

Le dihydro-ocimène diffère beaucoup de l'ocimène, comme le montre le tableau suivant:

Substance.	Densité.	Nd_{17}	Point d'ébull. à 30 millim. de pression.
Ocimène	0.8031	1.4857	81°
dihydro-ocimène	0.7792	1.4502	75°

La modification dans les constantes va de pair avec les changements dans les allures chimiques; les propriétés spéciales de l'ocimène ont disparu; l'absorption de l'oxygène commence seulement lorsque le contact a été établi pendant quelques jours; l'ébullition ne produit pas de décomposition. L'addition de brome se fait sans la moindre formation d'acide brombydrique; le liquide huileux qui prend naissance dépose après quelques heures un bromure cristallin dont je parlerai plus tard L'oxydation au moyen du permanganate donne un glycol sirupeux qui par oxydation subséquente conduit à de l'acétone, de l'acide acétique et un peu d'acide lévulinique.

Si l'on compare les propriétés précédentes avec celles que signale SEMMLER au sujet du myrcène et du dihydromyrcène, notamment pour les constantes:

Substance.	Poids spécifique.	Nd	Point d'ébullition.
myrcène	0.801 à 20° C.	1.467	171° —172°
dihydromyrcène .	0.7802	1.4501	171°,5—172°,5.

on constate, que le point d'ébullition du myrcène et du dihydromyrcène ne diffèrent pas, tandis que dans le cas de l'ocimène la différence analogue comporte au moins 6° C. De plus le dihydro-ocimène donne un composé bromé additionnel cristallin, ce que le dihydromyrcène ne fait pas selon SEMMLER. Il était donc rationnel de conclure, ainsi que je l'ai fait dans la communication préliminaire [1]) de ce travail, que les deux hydrocarbures dihydromyrcène et dihydro-ocimène ne doivent pas être considérés comme étant identiques. Plus tard j'ai cru, en me basant sur d'autres phénomènes, que l'identité était un fait réel, et j'ai répété alors les expériences de SEMMLER au sujet de l'hydrogénation du myrcène. J'ai commencé par extraire la substance de l'huile de Bay, par fractionnement; d'accord avec les autres expérimentateurs, j'ai obtenu un produit optiquement inactif, présentant les constantes suivantes:

poids spécifique à 15° C.	nd_{19}	point d'ébullition à 760 mm.
0.8013	1.4700	166° [2]).

Par hydrogénation, j'ai transformé ce produit en dihydro-

---

[1]) Versl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Mars 1904. SEMMLER mentionne les mêmes constantes dans son livre „Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwickelung. Voir Teil I, p. 368.

[2]) L'indication de 171° par SEMMLER pour le point d'ébullition est probablement une erreur, car d'autres auteurs signalent aussi un point d'ébullition de 166°.

myrcène, présentant des constantes qui ne concordaient pas toutes avec celles de SEMMLER. J'ai trouvé:

poids spécifique à 15° C.	$n_{d_{17}}$	point d'ébullition à 761 mm.
0.7852	1.4514	166°—168°.

Les différences entre le dihydro-ocimène et le dihydro-myrcène semblaient donc disparaître presque totalement; l'identité des deux hydrocarbures, déjà probable, est devenue certitude après la bromuration du dihydromyrcène, qui a donné aussi un bromure cristallin qui est identique avec le bromure obtenu aux dépens du dihydro-ocimène.

Le tétrabromure du dihydromyrcène et du dihydro-ocimène. J'ai dissous les hydrocarbures dans l'acide acétique glacial refroidi par de la glace, et j'ai traité la solution par le brome. Il se produit des colorations allant du violet au brun, qui rendent difficile l'observation de la fin de la réaction. En général j'ai ajouté la quantité calculée de brome, j'ai versé le produit de la réaction dans un excès d'eau, je l'ai dissous dans l'éther, lavé dans une solution de carbonate de sodium, puis laissé cristalliser de l'éther dans un cristallisoir. Dans le cas du dihydro-ocimène le bromure cristallise en général de suite ou après quelques heures; dans le cas du dihydro-myrcène j'ai seulement pu obtenir des cristaux lorsque l'évaporation de la solution éthérée était accélérée, en ayant soin de fortement refroidir et d'amorcer la cristallisation.

J'ai ensuite essoré la masse cristalline et puis je l'ai fortement comprimée entre des feuilles de papier à filtrer. J'ai obtenu comme rendement en cristaux secs 12 à 13 % dans le cas du dihydro-ocimène, et 10 % dans le cas du dihydromyrcène. En répétant la cristallisation aux dépens de l'alcool méthylique j'ai obtenu finalement des cristaux blancs de neige, présentant un point de fusion de 88°; par cristallisation subséquente ce chiffre n'a pu être modifié.

L'analyse du tétrabromure de dihydro-ocimène a donné les résultats suivants:

0.1654 gr. de subst. ont donné 0.1580 gr, CO_2
et 0.058 gr. H_2O.
0.1569 gr. de subst. ont donné 0.2571 gr. AgBr.
Trouvé: C 26.05 %; H 3.89 %; Br 69.99 %.
Calculé pour $C_{10}H_{18}Br_4$: C 26.20 %; H 3.93 %; Br 69.86 %.

Une détermination du poids moléculaire d'après la méthode de Beckmann a donné les résultats suivants : 1.2118 gr. de de bromure, dissous dans 21.888 gr. d'acétone, conduisent à une élévation du point d'ébullition de 0.212, d'où:

poids moléculaire trouvé = 443
calculé pour $C_{10}H_{18}Br_4$ = 458.

L'analyse du bromure de dihydromyrcène a donné les résultats suivants:

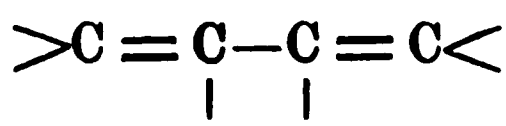
0.2536 gr. de substance donnent 0.4155 gr. AgBr.
Trouvé: Br = 69.71 %;
Calculé: Br = 69.86 %.

En même temps que ce bromure on obtient encore d'autres cristaux, à point de fusion plus bas, en plus grande quantité dans le cas du dihydro-ocimène que dans le cas du dihydromyrcène. Je ne les ai pas encore étudiés; ils pourraient bien être constitués par des bromures stéréo-isomères.

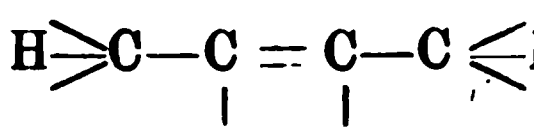
J'ai pu démontrer l'identité des deux bromures en fondant des mélanges en proportions pondérales différentes; j'ai trouvé toujours 88° comme point de fusion. J'ai en outre déterminé la solubilité du tétrabromure de dihydroocimène dans l'alcool méthylique, solubilité qui ne varie guère par addition de tétrabromure de dihydromyrcène. J'ajouterai encore, concernant les propriétés chimiques de cette substance, qu'en la chauffant à l'ébullition avec des alcalis, elle perd les éléments de l'acide bromhydrique, et donne une huile presque exempte de brome, dont l'odeur rappelle celle de la menthe poivrée. Je n'ai pu encore étudier cette huile de plus près.

L'identité des deux bromures conduit directement à

celle du dihydromyrcène et du dihydro-ocimène, et démontre la présence de deux doubles soudures dans la molécule; elle jette aussi quelque lumière sur les formules de structure du myrcène et de l'ocimène. En hydrogénant avec de l'alcool et du sodium, le système conjugué



est transformé par absorption de deux atomes d'hydrogène en le système suivant:



D'après les travaux de Baeyer, Fittig, Semmler, Thiele et d'autres, l'hydrogénation ne peut se faire qu'au système conjugué, tandis que des soudures annullaires y sont en général réfractaires. Il faut donc que dans le myrcène comme dans l'ocimène il existe des systèmes conjugués. Il est de grande importance de constater que des terpènes différents conduisent par hydrogénation à des dérivés dihydrogénés identiques.

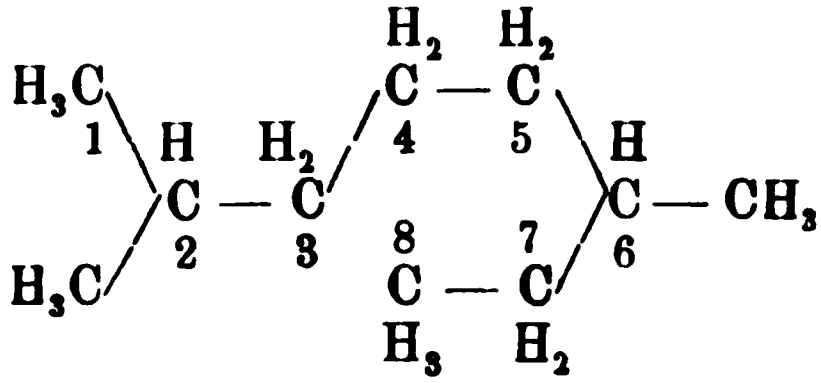
La différence entre les terpènes réside jusqu'à présent seulement dans les constantes physiques et dans la transformation de l'ocimène, sous l'influence de la chaleur, en un isomère. Quoique la différence est bien manifeste, malgré l'identité des dihydrotétrabromures, j'ai trouvé nécessaire de l'établir encore d'avantage en préparant des dérivés cristallisés. Je n'y suis toutefois pas arrivé par les méthodes habituelles, mais bien en me servant du procédé de Bertram, au moyen d'acide acétique glacial sulfurique. J'ai obtenu ainsi les alcools myrcénol et ociménol, dont le premier était déjà connu. Le deuxième est un nouveau alcool, que j'ai nommé ociménol. J'ai pu caractériser ces alcools par les points de fusion de leurs phényluréthanes cristallisées.

L'uréthane du myrcénol fond à 68°, celui de l'ociménol à 72°. Un mélange des deux substances fond à 60°—62°. Mêlés avec l'uréthane du linalool, fondant à 65°, les

cristaux ont présenté respectivement des points de fusion de 62°—64° et de 51°—53°. Ce procédé permet donc d'établir une différence entre les terpènes.

Il me restait encore à expliquer l'identité des dérivés hydrogénés, ce qui pouvait se faire facilement en mettant les faits que j'ai signalés en rapport avec la règle de l'hydrogénation d'un système conjugué.

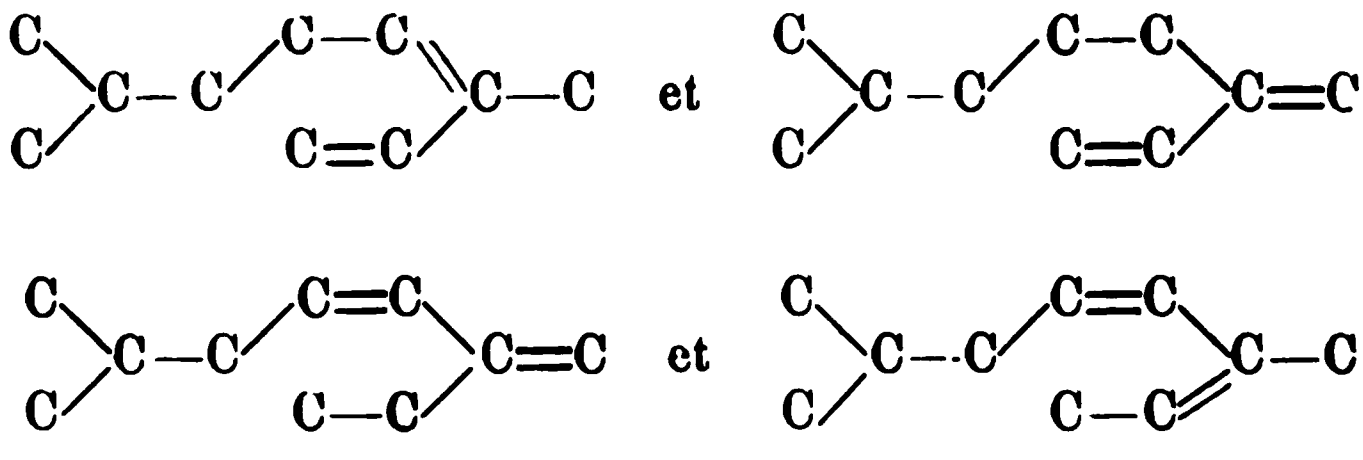
La formation de bromures identîques aux dépens du dihydromyrcène et du dihydro-ocimène conduit à admettre que dans les deux terpènes se trouve le même squelette carboné. Il a été établi que le myrcène est un dérivé du diméthyl-2-6-octane:



Le myrcène est en effet transformable en citral dont l'enchaînement des atomes de carbone a été établi par synthèse, et en dipentène, un dérivé du p cymol.

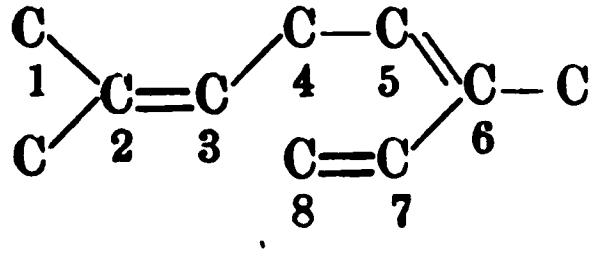
Par consequent l'ocimène est aussi un dérivé de ce même hydrocarbure, qui est probablement l'hydrocarbure fondamental de tous les terpènes et les campbres aliphatiques, connus jusqu'à présent.

Divers triènes, dérivés du diméthyl-2-6-octane, ne peuvent donner par hydrogénation des dièmes identiques, que lorsqu'ils renferment des systèmes conjugués partiellement correspondants; deux paires seulement sont possibles, notamment

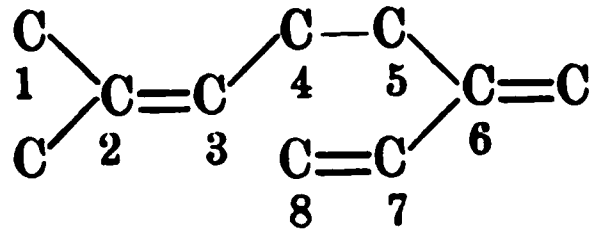


De plus il faut que la troisième double soudure prenne la même position dans les formules des deux composés, et ne soit pas conjuguée, car autrement deux composés dihydrogénés ou un composé tétrahydrogéné devraient très probablement se former. Si maintenant nous mettons en rapport les résultats les plus simples de l'oxydation de l'ocimène et du dihydro-ocimène, notamment la forte production de l'acétone au cours de l'oxydation, et le fait que la formation des acides gras supérieurs peut être empêchée par l'emploi d'agents oxydants faibles, il reste pour l'ocimène et le myrcène les formules suivantes:

I.



II.



Sur la formation d'un peu d'acide succinique aux dépens du myrcène et sur la formation probable d'acide malonique aux dépens de l'ocimène, nous pouvons nous baser pour donner au myrcène la formule II, que Semmler lui a d'ailleurs attribuée. Il reste pour l'ocimène la formule I, conclusion à laquelle mes résultats d'oxydation m'avaient déjà conduit.

L'étude plus approfondie des phénomènes que présente l'ocimène à son ébullition, donne aussi des indications intéressantes, qui permettent de faire un choix entre les deux formules.

Van Romburgh a trouvé que l'ocimène se décompose rapidement, quand il est chauffé à l'ébullition. Si l'on fractionne le liquide après l'avoir fait bouillir pendant quelques heures au réfrigérant ascendant dans un courant d'anhydride carbonique, on obtient un autre terpène bouillant à 192°, et qui possède de toutes autres constantes, notamment:

	Poids spécifique.	nd	p. d'ébullition.
Isomère	0.818	1.536	192°
Ocimène	0.801	1.4861	172°

Les résultats de l'analyse et la détermination de la densité de vapeur d'après la méthode HOFMANN conduisent à la formule $C_{10} H_{16}$. Ce terpène absorbe aussi de l'oxygène aux dépens de l'air et même de manière très active.

Au sujet de l'action de la chaleur sur l'ocimène, il faut mentionner les particularités suivantes. Lorsqu'on chauffe 100 gr. de cette substance dans un courant d'anhydride carbonique et au réfrigérant ascendant, en plongeant un thermomètre dans le liquide même, on constate que le thermomètre ne se maintient, au début de l'ébullition, qu'un instant, pas une minute, au même point 172°5 C; puis il se met à monter regulièrement de la manière suivante:

Temps	Point d'ébullition
3 heures 7 minutes.	172°,5
3 „ 9 „	175°
3 „ 10 „	177°
3 „ 16 „	180°
3 „ 40 „	190°

J'ai alors arrêté l'ébullition et fractionné le liquide dans le vide; ce liquide contenait environ 82 parties de l'isomère, 4 parties de produits à point d'ébullition plus bas, et 14 parties de produits à ébullition plus élevée. Après quelques fractionnements on obtient l'isomère à point d'ébullition constante. Les constantes exactes sont les suivantes:

Densité$_{16°}$	$nd_{16°}$	p. d'ébull. à 12 mm. de pression.	p. d'ébull. à 24 mm. de pression.
0.8172	1.5296	81°	95°

A 750 mm. de pression le liquide commence à bouillir à 188°; le point d'ébullition n'est cependant pas constant et s'élève lentement. Après quelques heures de chauffe le produit s'est complètement transformé en substances à point d'ébullition élevé. Si l'on fractionne à pression ordinaire, le liquide distille à environ 192°.

L'analyse de l'isomère a donné les résultats suivants:

0.2280 gr. ont donné 0.7362 gr. CO_2 et 0.2500 gr. H_2O.
Trouvé: C 88.12 %; H 12.17 %.
Calculé pour $C_{10}H_{16}$: C 88.24 %; H 11.76 %.

L'addition de brome et d'autres agents n'a donné que des produits fortement colorés et sirupeux.

La manière dont cette substance se comporte m'a fait supposer que ce terpène est bien de nature aliphatique; la réfraction moléculaire montre une plus grande divergence que pour l'ocimène. Comment peut-on expliquer la curieuse transformation de l'ocimène en un autre terpène aliphatique? La réponse à cette question est la suivante.

La formule provisoire, adoptée p. 171 pour l'ocimène, se distingue très nettement sous un seul rapport de la formule admise pour le myrcène, notamment par la présence de la double soudure dans la position 5, qui forme un système asymétrique avec les atomes et les groupes d'atomes qui y sont reliés. Un tel système peut d'après la théorie de Van 't Hoff et Le Bel donner lieu à une isomérie géométrique. La manière de se comporter de l'ocimène et de son isomère fait penser sérieusement à une isomérie de ce genre. Les isomères géométriques se transforment en effet aisément l'un dans l'autre sous l influence de la chaleur; c'est ainsi que l'acide fumarique et ses homologues se transforment par la chaleur en acide maléique et ses homologues. Wislicenus a trouvé que les deux bromobutylènes se transforment par distillation en un mélange des deux isomères, mélange qui contient 83—84% de l'un et 16% de l'autre. De plus le changement des constantes, au passage de l'un des isomères à l'autre, semble se faire toujours dans le même sens [1]). Le point de fusion s'élève de même que le point d'ébullition et le poids spécifique. Pour les constantes

---

[1]) Voir Werner, Lehrbuch der Stereoisomerie, p. 211.

de l'ocimène et de son isomère, la différence est la suivante:

	Densité.	$nd_{18}°$	p. d'ébull. à 30 mm. de pression.
Isomère	0.8182	1.5296	81°
Ocimène.	0.8030	1.4857	64°

L'existence de l'isomérie geométrique peut être démontrée par l'hydrogénation qui doit donner le même dihydro-ocimène. L'hydrogénation de l'isomère, un produit aux constantes suivantes:

Densité à 15°.	n^d_{16}	p. d'ébull. à 750 mm. de pression.
0.8182	1.5296	188°

conduit à un hydrocarbure aux constantes suivantes:

Densité à 15°.	nd_{15}	p. d'ébull. à 761 mm. de pression.
0.7793	1.4555	167°—168°

dont la composition, d'après le résultat de l'analyse, est exprimée par la formule $C_{10}H_{18}$.

0.2355 gr. ont donné 0.7503 gr. CO_2 et 0.2742 gr. H_2O.
Trouvé: C 86.96 %; H 12.94 %.
Calculé pour $C_{10}H_{18}$: C 86.97 %; H 13.03 %.

Les constantes sont donc profondément modifiées par l'hydrogénation, tandis que les grandes différences entre l'ocimène et son isomère ont presque complètement disparu. Le dihydroisomère ne donne toutefois par bromuration aucun bromure cristallisé. Pour le dihydromyrcène j'ai pu constater que de petites impuretés pouvaient totalement empêcher la cristallisation du bromure. Puisque tout le poids de la démonstration de l'identité devait reposer sur la concordance des constantes physiques, j'ai consacré à cette détermination des soins tout particuliers. Par des fractionnements répétés, j'ai réussi à obtenir un produit présentant les constantes suivantes:

	Poids spécifique	nd_{17}	p. d'ébullition.
dihydro-isomère	0.7793	1.4516	166°—168°
dihydro-ocimène	0.7792	1.4507	166°—168°.

Quoique ce produit ne se laisse pas transformer en un bromure cristallin, la concordance ne laisse aucun doute sur l'identité.

Durant le fractionnement j'ai observé que l'isomère peut être plus complètement purifié; en opérant dans un appareil de Ladenburg, j'ai constaté que les constantes se modifient encore de manière appréciable. Les constantes suivantes ont les meilleures garanties d'exactitude:

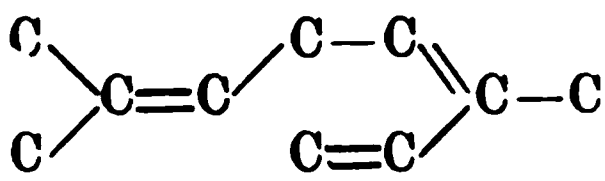
Densité 15°.	nd_{21}	réfraction moléculaire.
0.8133	1.5447	53.25.

La réfraction moléculaire ne diffère pas moins de 6.31 avec celle que l'on calcule d'après la formule de Brühl, une valeur qui, surtout pour un hydrocarbure, n'a pas encore été observée.

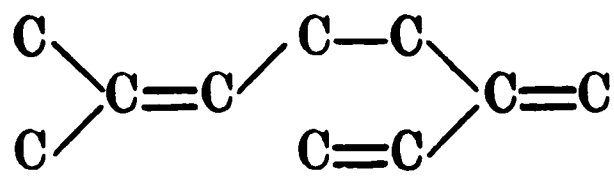
Les résultats et les raisonnements précédents élèvent l'existence de l'isomérie géométrique, dans le cas qui nous occupe, au-dessus de toute espèce de doute.

Dans les pages précédentes je suis déjà arrivé à la conclusion que, dans la formule de structure du diméthyl-2-6-octane, deux paires de triènes pouvaient seulement donner des diènes identiques. J'ai admis en outre pour l'ocimène et le myrcène les formules suivantes:

I.

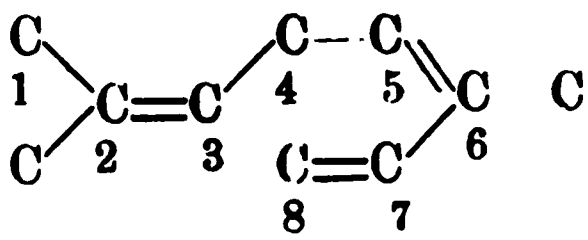


II.

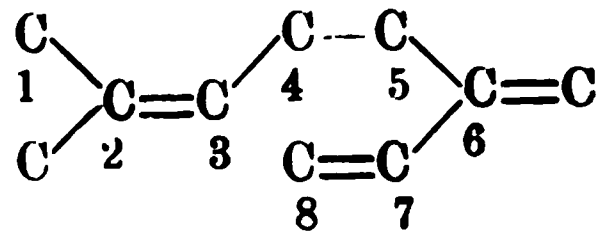


Puisque trois triènes différents ont donné le même produit hydrogéné, il est nécessaire d'étendre les raisonnements aux formules dans l'espace. La formule I peut se rapporter à deux stéréo-isomères; la formule II ne le peut pas.

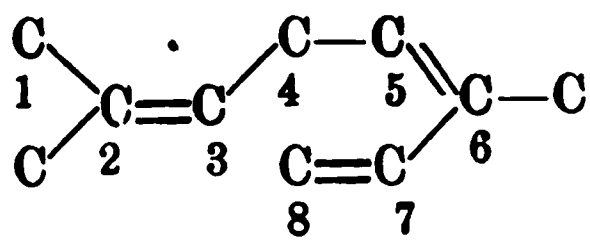
Par contre l'existence de l'isomérie géométrique exige la présence d'une double soudure asymétrique, de sorte qu'en somme le choix dont est question p. 171 peut se faire avec grande certitude. Les formules deviennent ainsi:



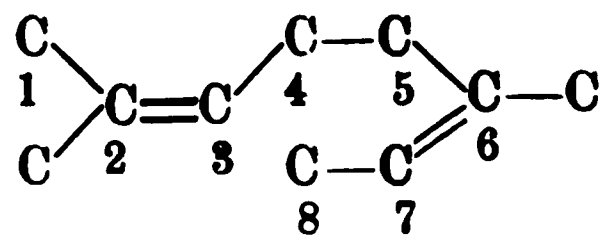
ocimène.



myrcène.



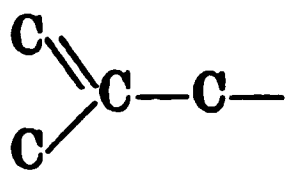
isomère ou allo-ocimène.



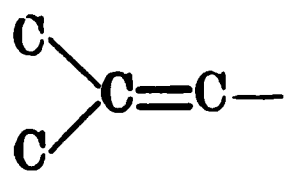
dihydro-ocimène et dihydromyrcène.

A l'isomère de l'ocimène j'ai donné le nom de **allo-ocimène.**

Dans les formules que j'ai établies, il y a encore quelque chose de douteux, notamment la position de la 3e double soudure non conjuguée. Je lui ai donné la position 2 à cause de la formation d'acétone dans l'oxydation de ces substances. Il résulte cependant des recherches de Bouveault [1]), de Harries et Roder [2]), de Tiemann et Schmidt [3]) sur le rhodinal et le citronellal, que les systèmes suivants peuvent parfois donner avec le permanganate des produits identiques d'oxydation [4]).



et



Semmler, dans son livre „Die Ätherischen Öle", est d'avis que ces variations dans l'oxydation doivent être attribuées à la présence des deux systèmes dans les substances oxydées; ces formes devraient en général se trouver à côté l'une de l'autre, comme ortho- et pseudoformes, et se trans-

---

[1]) Bull. Soc. chim., **23**, 458, (1900).

[2]) Ber. **35**, 3557 (1902).

[3]) Ber. **29**, 923 (1896).

[4]) Harries. Lehrbuch der Org. Chemie de V Meijer et P. Jacobson, I, p. 754, 431, etc.

former l'une dans l'autre sons l'influence de divers agents. J'admets pour le myrcène la possibilité de cette hypothèse, mais je crois, que l'ocimène est trop pur, pour être considéré comme un mélange.

Les autres propriétés de l'allo-ocimène s'accordent complètement avec la formule établie. Il se comporte de manière toute autre avec l'acide acétique glacial sulfurique; il ne se produit pas d'alcool comme l'ociménol; l'acide sulfurique transforme très rapidement l'allo-ocimène en un produit, qui se sépare de la solution acétique sous la forme d'une huile. Si on fractionne le produit de la réaction, on constate que la plus grande partie de l'allo-ocimène est décomposée en un liquide qui ne bout pas encore à 200° à 19 mm. de pression, probablement un di- ou un triterpène. La plus petite partie (10%) distille à 76°—90° sous une pression de 19 millim., et ne renferme plus d'allo-ocimène, mais seulement l'ocimène ordinaire. Enfin j'ai obtenu une fraction à constantes suivantes:

	densité à 20°	Nd_{19}	p. d'ébull. à 21 mm. de press.
	0.809	1.4863	79°—81°
et pour l'ocimène	0.797	1.4857	79°—81°

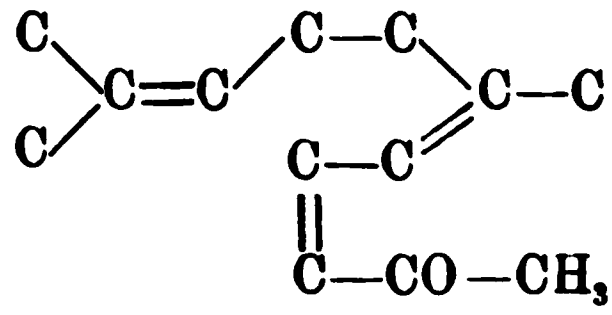
En chauffant et en fractionnant ensuite, il se produit de nouveau de l'allo-ocimène aux dépens du liquide obtenu. La petite portion du distillat bouillant de 187° à 197° a les constantes suivantes:

	poids spécifique à 20°	Nd_{20}
	0,816	1.5188
tandis que l'allo-ocimène présente:	0.813	1.5286

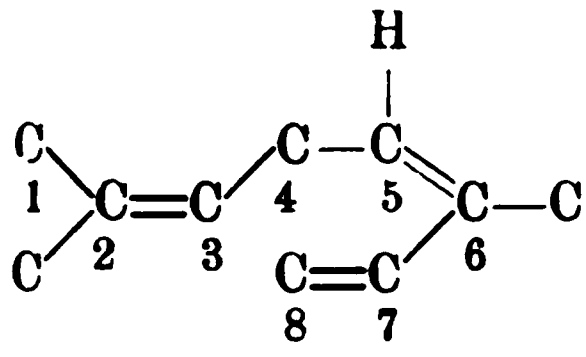
Dans un deuxième essai, j'ai obtenu de nouveau une première portion ayant les constantes de l'ocimène. Comme les quantités obtenues ne sont pas grandes, on pourrait penser que dans l'allo-ocimène il y a encore un peu d'ocimène présent et que l'ocimène ne se produit donc pas par

la réaction. Cela n'est cependant pas admissible, parce que l'allo-ocimène employé a été soigneusement fractionné et présentait un point d'ébullition tout à fait constant. Il est donc peu probable qu'il contienne encore 10% d'un produit bouillant à 16° de moins. Quand on fractionne pendant longtemps, on obtient d'autres produits à l'état de mélange, mais pas d'ocimène, ainsi qu'il résulte de la modification des constantes par hydrogénation.

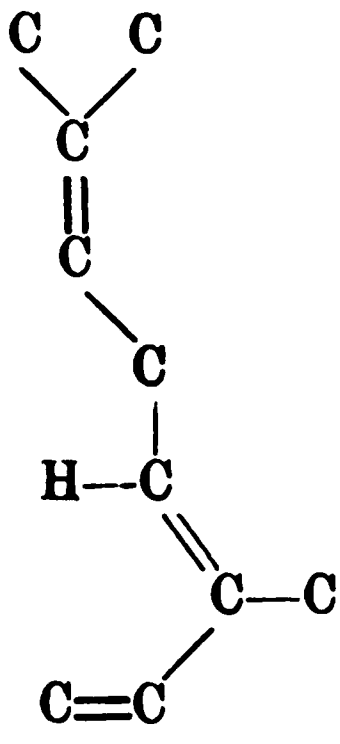
Je crois donc pouvoir admettre que l'allo-ocimène se transforme en ocimène sous l'influence de l'acide sulfurique dilué. Cette constatation concorde complètement avec la théorie. Les isomères géométriques se transforment ainsi les uns dans les autres, notamment sous l'influence des acides et des halogènes. Il me semble que la manière singulière dont se comporte l'ocimène peut bien être attribuée à la présence de la double soudure asymétrique. La tendance particulière de l'ocimène à absorber de l'oxygène et à se décomposer rapidement sous l'influence des acides peut provenir d'un état spécial de tension qui règne dans la molécule des combinaisons éthyléniques. Cela se manifeste aussi dans les divergences dans la réfraction moléculaire. Une seule substance, notamment l'irone s'en rapproche; la formule de structure de ce corps présente d'analogie avec celle de l'ocimène:



La situation réciproque des doubles soudures semble aussi avoir beaucoup d'influence, ainsi qu'il résulte de la différence entre les deux ocimènes. Dans la formule stéréochimique, la distance de ces doubles soudures devient probablement différente comme il est démontré par les formules suivantes :



et



Il est impossible actuellement d'établir laquelle de ces formules appartient à l'ocimène et à l'allo-ocimène. Cette différence de structure est probablement parallèle à celle de la dispersion; ou bien la seconde est produite par la première. Pour l'allo-ocimène on peut déjà constater à l'oeil nu que la dispersion est considérable; une fiole pleine de la substance montre, quand on l'expose à la lumière, un jeu intense de couleurs. J'espère entreprendre un travail plus approfondi sur cette dispersion et sur les rapports entre la dispersion et les phénomènes de cis- et de transisomérie. On a jusqu'à présent très rarement rencontré des cas d'isomérie géométrique dans les hydrocarbures; on n'en connaît que deux qui le présentent, notamment le triméthyléthylène et le stilbène. Au point de vue théorique, l'existence de cette isomérie chez les hydrocarbures n'est pas sans intérêt; on ne peut se servir ici des hypothèses, comme celle d'Anschütz et d'autres, au sujet de la structure des acides fumarique et maléique.

Il est curieux de constater que l'on n'a jamais trouvé, dans la série des terpènes, aucun cas d'isomérie géométrique provoqué par la soudure éthylénique; l'étude des terpènes aliphatiques en a pour la première fois fait connaître des exemples. Le manque de soudure annullaire semble avoir donné à la nature l'occasion de former un isomère géométrique labile, sans le moindre mélange d'une autre forme.

Utrecht, Août 1906. *Lab. d. ch. org. d. l'Univ.*

Sur le nitrile α-anilido-isobutyrique et quelques-uns de ses dérivés,

PAR *M.* A. MULDER.

FERD. TIEMANN [1]) a obtenu en 1882 par la condensation de l'aniline avec la cyanhydrine acétonique un nitrile anilido-isobutyrique. Il considérait ce corps, ainsi que l'amide et l'acide correspondants qu'il préparait, comme des dérivés α de l'acide isobutyrique.

$$(CH_3)_2C{<}^{OH}_{CN} + H_2NC_6H_5 = (CH_3)_2C{<}^{NH\,.\,C_6H_5}_{CN} + H_2O$$

Plus tard C. A. BISCHOFF [2]), se basant sur les résultats obtenus par la condensation de l'éther éthylique de l'acide α-bromo-isobutyrique avec l'aniline, les toluidines et les naphtylamines, et sur des considérations théoriques, concluait au contraire, que les corps qui prennent naissance dans cette réaction sont des dérivés β.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!{}^{OH}_{CN} + H_2NC_6H_5 = C_6H_5\,.\,NH\,.\,\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!{}^{H}_{CN} + H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!{}^{Br}_{COOC_2H_5} + H_2NC_6H_5 = \begin{matrix}C_6H_5\,.\,NH\,.\,CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!{}^{H}_{COOC_2H_5} + H$$

En réduisant le nitrile par le sodium en solution alcoolique bouillante, j'ai obtenu l'isopropylaniline, et par ce

---

[1]) Ber. 15, 2039.

[2]) C. A. BISCHOFF et N. MINTZ. Ber. 25, 2326. Voir aussi Ber. 30, 2314.

fait j'ai prouvé que dans le nitrile le radical anilido se trouve à la place α:

$$(CH_3)_2C<\begin{matrix}NH\,.\,C_6H_5\\CN\end{matrix} + 2H = (CH_3)_2C<\begin{matrix}NH\,.\,C_6H_5\\H\end{matrix} + HCN$$

Le radical $C_6H_5\,.\,NH$ n'a donc pas passé de la place α à la place β, directement par le fait de la condensation de l'aniline avec la cyanhydrine acétonique, et si vraiment l'acide de TIEMANN est l'acide β-anilido-isobutyrique, ainsi qu'il semble que les expériences de M.M. BISCHOFF, MINTZ et WALDEN [1]) le prouvent, la transmutation a eu lieu soit pendant la saponification du nitrile en amide, soit pendant la saponification de ce corps-ci en acide.

Le premier de ces deux cas me paraît le plus vraisemblable.

J'ai réussi à obtenir les dérivés 2.4. dinitrés des trois corps mentionnés, ainsi que l'amide de l'acide phénylnitrosamido-isobutyrique.

Préparation du nitrile α-anilido-isobutyrique.

La préparation du nitrile α-anilido-isobutyrique est des plus simples. L'aniline étant comme tous les corps à réaction alcaline un katalyseur pour l'addition de l'acide prussique à l'acétone [2]), on n'a qu'à ajouter de l'aniline à un mélange de ces deux corps.

Quand on est déjà en possession du nitrile, il est recommandable d'en ajouter quelques cristaux, parce que la cristallisation se fait souvent attendre.

Comme M.M. BUCHERER et ANDRÉ GROLÉE [3]), j'ai remarqué, que l'alcool dilué, que recommande TIEMANN [4]) comme dissolvant, décompose le nitrile. D'une solution chaude dans

---

[1]) l. c. et Zeitschrift für physikalische Chemie 10, 638. Voir aussi H. BUCHERER et ANDRÉ GROLÉE. Ber. 39, 986.

[2]) A. J. ULTEE. Ber. 39, 1856 et Thèse du même, Utrecht, Nov. 1906.

[3]) Ber. 39, 986.

[4]) l. c.

l'essence de pétrole on l'obtient par refroidissement sous forme de belles aiguilles incolores.

Toutefois cette purification n'est que rarement nécessaire. En employant un excès d'acétone, j'ai lavé à l'eau et obtenu ainsi un produit incolore au p. d. f. de ± 90° avec un rendement presque théorique.

En essayant de combiner de la même manière la méthylaniline avec la cyanhydrine acétonique, je n'ai obtenu que des résultats absolument négatifs. M.M. Bucherer et André Grolée ont observé que l'éthylaniline ne se laisse pas condenser non plus avec la cyanhydrine acétonique.

Réduction du nitrile α-anilido-isobutyrique par le sodium en solution alcoolique.

A 40 gr. de nitrile, dissous dans 100 gr. d'alcool absolu, bouillant au bain-marie au réfrigérant ascendant, j'ai ajouté 25 gr. de sodium, et pour dissoudre les derniers restes de sodium, j'ai ajouté un peu d'alcool dilué. La solution ainsi obtenue contenait de l'acide prussique et une huile, distillant avec les vapeurs d'eau, soluble dans l'alcool et les acides, et bouillant entre ± 180—205°; la fraction principale passait au-dessus de 200°.

Elle contenait de l'aniline et de l'isopropylaniline. Avec le chlorure de picryle elle donnait, en solution alcoolique, des aiguilles rouges au p. d. f. de 177°, qui se montraient identiques à de la phénylpicramide, obtenue en condensant l'aniline avec du chlorure de picryle; en la traitant à chaud avec de l'acide azotique (p. s. 1,50), j'ai obtenu des aiguilles blanches au p. d. f. de 107°, identiques à l'isopropyl-2.4.6. trinitrophénylnitramine, que j'ai décrite il y a quelque temps [1]).

Je ne trouvais aucune indication de la présence du dérivé tétranitré de la n. propylaniline, qui a son p. d. f. à 97°, [2])

---

[1]) Ce Recueil **25**, 115.

[2]) Van Romburgh. Ce Recueil **4**, 191.

ni de celle d'un produit de condensation de cette propylaniline avec le chlorure de picryle, et comme il est en général très difficile de séparer des corps homologues de ce genre, on peut conclure que la n. propylaniline ne s'était pas du tout formée.

Il résulte de ces expériences, que le nitrile a le radical anilido à la place α et non à la place β, comme le suppose M. Bischoff [1]). Le nitrile β-anilido-isobutyrique n'aurait donné que la n. propylaniline:

$$C_6H_5 . NH . \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—CN + 2H = C_6H_5 . NH . \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{CH}}}} + HCN$$

$$C_6H_5 . NH . \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{|}{\underset{|}{CH}}}}—CN + 2H = C_6H_5NH . CH_2 . CH_2 . CH_3 + HCN$$

Dans un autre mémoire j'ai déjà remarqué [2]), que la condensation d'amines secondaires contenant le radical isopropyle avec le 2.4. dinitrobromobenzène et avec le chlorure de picryle offre des difficultés spéciales. De même l'isopropylaniline ne s'était point condensée avec le chlorure de picryle dans les conditions données.

Le nitrile α-2 4. dinitranilido-isobutyrique.

On ajoute en agitant 20 gr. du nitrile α-anilido-isobutyrique à 150 c. c. d'acide azotique (p. s. 1,40). Quand on opère d'une manière trop lente, des cristaux du produit nitré se séparent du liquide et gênent l'introduction du nitrile restant. La réaction est assez violente. Après on chauffe à l'ébullition pour décomposer les impuretés, jusqu'à ce que la solution soit devenue tant soit peu transparente. Enfin le

---

[1]) l. c.

[2]) Ce Recueil 25, 108.

tout est versé aussitôt dans une assez grande quantité d'eau, et l'on recristallise le précipité cristallin dans l'acide acétique.

Le corps obtenu se présente sous forme de paillettes jaunes au p. d. f. de 157°. Le rendement est de 18 gr. Les analyses correspondent à la composition $C_{10}H_{10}O_4N_4$.

0,2223 gr. ont donné 42 c.c. N à 13,5° (press. bar. 765,2 m.m.).
0,2024 gr. ont donné 39,2 c.c. N à 17,1° (press. bar. 770,3 m.m,).
0,2962 gr. ont donné 0,5208 gr. CO_2 et 0,1138 gr. H_2O.

Trouvé: C 47,95; H 4,30; N 22,44; N 22,77.
Calculé pour $C_{10}H_{10}O_4N_4$: C 47,95; H 4,03; N 22,44.

J'ai été définitivement éclairé sur la constitution de ce corps par la réaction de l'acide sulfurique concentré; j'ai dissous 5 gr. dans 60 c. c. d'acide sulfurique. Après 12 heures j'ai versé la solution dans l'eau. Du liquide se séparaient immédiatement de petits cristaux jaunes au p. d. f. de 177—178°, qui se montraient identiques à la 2 . 4 . dinitraniline, obtenue par la réaction de l'ammoniaque sur le 2 . 4 . dinitrobromobenzène.

Après quelque temps la liqueur-mère donnait encore de petites paillettes jaunes (B), fusibles á 153° environ. Par une recristallisation dans l'alcool dilué le p. d. f. devenait 155°. Comme la preuve s'en fit plus tard, ce produit était l'amide de l'acide 2 . 4 . dinitranilido-isobutyrique. Il résulte de ces expériences que le corps, obtenu par la nitration du nitrile, est le nitrile α . 2 . 4 . dinitranilido-isobutyrique. Il est bien soluble dans l'acide acétique chaud, la benzine chaude, l'acétone et le chloroforme, peu soluble dans l'alcool chaud insoluble dans l'eau.

L'amide de l'acide phénylnitrosamido-isobutyrique.

Quand on dissout dans de l'acide chlorhydrique l'amide de l'acide anilido-isobutyrique, obtenue d'après TIEMANN [1]), et quand on ajoute au liquide une solution aqueuse d'azotite

[1]) l. c.

de sodium, il se forme tout de suite un précipité qui, recristallisé dans l'eau, se présente sous forme d'aiguilles incolores, fusibles à 141—142°. Le rendement est à peu près théorique.

Ce corps donne la réaction de LIEBERMANN, et on en regagne l'amide en le réduisant avec l'étain et l'acide chlorhydrique. Les analyses correspondent à la composition $C_6H_{13}O_2N_3$.

0,2142 gr. ont donné 37,2 c.c. N à 13,4° (press. bar. 716,6 m.m.).
0,2978 gr. ont donné 0,6318 gr. CO_2 et 0,1694 gr. H_2O.
0,2036 gr. ont donné 0,4316 gr. CO_2 et 0,1152 gr. H_2O.

Trouvé: C 57,86 et 57,81; H 6,37 et 6,34; N 20,52.
Calculé pour $C_{10}H_{13}O_2N_3$: C 57,90; H 6,33; N 20,32.

C'est donc l'amide de l'acide phénylnitrosamido-isobutyrique. Elle est peu soluble dans l'eau froide, bien soluble dans l'eau chaude et très soluble dans l'alcool.

L'amide de l'acide 2 . 4 . dinitranilido-isobutyrique.

On prépare le dérivé dinitré de l'amide en ajoutant un mélange de 20 gr. de l'amide et 50 c. c. d'acide acétique à 150 c. c. d'acide azotique (p. s. 1,40). La solution prend une teinte très foncée, mair devient après quelque temps un peu plus claire. Quand on chauffe, la réaction devient trop violente et le tout est précipité hors du récipient par un grand dégagement de vapeurs. On verse le tout dans un excès d'eau, et recristallise dans l'alcool en ajoutant au besoin un peu de noir animal. Le corps formé se présente sous forme de cristaux plats, jaunes et fusibles à 155—156°. Le rendement est de ± 14 gr.

Les analyses correspondaient à la composition $C_6H_3 . (NO_2)_2NH . C_4H_8ONH_2$.

0,2026 gr. ont donné 37 c.c. N à 18,5° (press. bar. 766,5 mm.).
0,2444 gr. ont donné 0,4000 gr. CO_2 et 0,1077 gr. H_2O.

Trouvé: C 44,63; H 4,93; N 21,22.
Calculé pour $C_{10}H_{12}O_5N_4$: C 44,72; H 4,51; N 20,93.

Les places des groupes NO_2 étaient indiquées par l'identité avec le corps B obtenu par la réaction de l'acide sulfurique concentré sur le nitrile α . 2 . 4 dinitranilido-isobutyrique

L'amide de l'acide 2 . 4 . dinitranilido-isobutyrique est assez soluble dans l'alcool froid, bien soluble dans l'alcool chaud, l'acétone et l'acide acétique, peu soluble dans le chloroforme et la benzine chaude, insoluble dans l'eau.

D'une solution dans l'acide sulfurique concentré, l'eau la précipite inaltérée. Il résulte de ces expériences que la 2 . 4 . dinitraniline, obtenue du nitrile α 2 . 4. dinitranilido-isobutyrique par l'influence de l'acide sulfurique concentré, est formée avant la saponification de ce corps. Comme le nitrile α-anilido-isobutyrique se décompose sous des influences différentes en aniline et cyanhydrine acétonique, le dérivé dinitré, quoique beaucoup plus stable, se décompose sous l'influence de l'acide sulfurique concentré et, comme nous le verrons, aussi par celle de l'acide chlorhydrique concentré en dinitraniline et cyanhydrine acétonique.

$$(CH_3)_2C<\begin{matrix}NH\\CN\end{matrix}.C_6H_5 + H_2O = (CH_3)_2C<\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix} + H_2NC_6H_5$$

$$(CH_3)_2C<\begin{matrix}NH\\CN\end{matrix}.C_6H_3(NO_2)_2^{2,4} + H_2O =$$

$$= (CH_3)_2C<\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix} + H_2N.C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}$$

L'acide 2 . 4 . dinitranilido-isobutyrique.

Tandis que la résistance aux influences décomposantes de la nitration avait été trouvée plus petite pour l'amide que pour le nitrile, l'expérience a prouvé que l'acide les supporte encore moins. Quelques tentatives pour préparer, par la nitration de l'acide anilido-isobutyrique de Tiemann, son dérivé dinitré, ne donnaient que des résultats négatifs. J'ai pourtant obtenu facilement ce corps par la saponification du nitrile 2 . 4 . dinitranilido-isobutyrique, en chauffant,

pendant 24 heures, au bain-marie et au réfrigérant secandant, 15 gr. de ce corps-ci avec 300 c. c. d'acide chlorhydrique concentré (p. s. 1.19).

Après le refroidissement, la liqueur-mère ne contenait pratiquement que le chlorhydrate d'ammonium. Je séparais l'acide cherché des autres matières solides, en lavant avec une lessive aqueuse d'ammoniaque et en précipitant après avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le corps ainsi préparé et déjà à peu près pur, était recristallisé dans l'acide acétique dilué. Il se présentait alors sous forme de petits cristaux plats, jaune clair, fusibles à 190—191°. Le p. d. f. n'était pas tout à fait précis, à cause d'une légère décomposition commençant déjà à ± 175°. Des recristallisations répétées ne le changeaient pas.

Les analyses correspondaient à la composition $C_3H_6 . COOH(NH . C_6H_3(NO_2)_2)$.

0,2514 gr. ont donné 0,4128 gr. CO_2 et 0,0998 gr. H_2O.

0.2298 gr. ont donné 32 c.c. N à 20,9° (press. bar. 770,8 m.m.).

Trouvé: C 44,78; H 4,45; N 16,11.

Calculé pour $C_{10}H_{11}O_6N_3$: C 44,57; H 4,12; N 15,64.

Le rendement était de 9 gr. On peut probablement l'améliorer en travaillant dans un courant d'acide chlorhydrique.

Le résidu insoluble dans l'ammoniaque était formé en majeure partie de nitrile non transformé. Il contenait de même un peu de 2.4. dinitraniline.

L'acide 2.4. dinitranilido-isobutyrique est assez soluble dans l'acétone et l'acide acétique, soluble dans l'éther, peu soluble dans le chloroforme et le benzène, insoluble dans l'essence de pétrole et dans l'eau. D'une solution dans l'acide sulfurique concentré, l'eau le précipite inaltéré.

Utrecht, Décembre 1906.

Labor. de chimie org. de l'Université.

Sur les modifications subies par quelques phosphates acides à la suite d'une compression ou d'une déformation mécanique,

PAR *M.* W. SPRING.

J'ai montré, il y a déjà longtemps, que la compression provoque la combinaison de certains corps, tandis qu'elle cause, au contraire, la décomposition d'autres.

Suivant la règle générale qui s'est dégagée de mes expériences sur ce sujet, la combinaison a lieu lorsque le volume spécifique du corps composé résultant est plus petit que la somme des volumes de ses composants. C'est le cas le plus fréquent; il se trouve facilement démontré, surtout par la formation de plusieurs sulfures: de ceux d'argent, de cuivre, de plomb, de magnésium, etc, etc. La compression agit alors dans le sens de l'acte chimique, de même que lorsqu'elle s'exerce sur un gaz en dessous de la température critique, elle agit dans le sens de la liquéfaction et favorise ou détermine celle-ci.

Dans le cas où le volume du corps composé est plus grand que la somme des volumes de ses composants, il y a décomposition. La preuve en a été fournie, surtout, par la décomposition de l'acétate double de calcium et de cuivre [1]) ainsi que par la décomposition du sulfure d'arsenic hydraté [2]).

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique. 3me série, t. XII p. 409; 1887.

[2]) Ibid. t. XXIV, p. 21; 1892.

Des recherches plus récentes ont montré que ces phénomènes chimiques ne sont pas aussi simples qu'ils le paraissaient d'abord et qu'ils sont dominés par une action mécanique dont la puissance est telle que la direction, ou le sens, de la réaction peut être complètement renversé. En effet, si la compression de la matière solide a lieu de manière à permettre à celle-ci de s'écouler ou de fluer par un orifice, on constate que les molécules prennent la formation correspondant à l'état liquide et que c'est à cette condition seulement que l'écoulement du solide a lieu. La preuve en est donnée par le fait étrange et à coup sûr paradoxal, de l'augmentation de volume subie par les solides quand ceux-ci sont soumis à une compression hydrostatique telle qu'ils se trouvent alors déformés. J'ai constaté ce phénomène déjà en 1883 [1]). Il a été confirmé et largement généralisé par G. Kahlbaum [2]), que la mort a enlevé trop tôt à ses amis et à ses travaux. Plus récemment, j'ai fait voir [3]) que la raison de cette dilatation paradoxale se trouvait vraiment dans un changement de l'état moléculaire des corps, car si l'on plonge dans une électrolyte deux tiges de même métal, mais dont l'une a été dilatée par la compression, et qu'on les relie par l'intermédiaire d'un galvanomètre, on constate un courant permanent allant du métal dilaté vers l'autre. Dans le cas du bismuth, qui se contracte, au contraire, quand il se liquéfie, le sens du courant est renversé, ce qui démontre la question.

Comme conséquence de ces faits, on pouvait s'attendre à voir se produire de véritables réactions chimiques dans les corps composés, convenablement choisis, lorsqu'on les soumettrait, de même, à une déformation mécanique.

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique. 3ème serie. t. VI. 1883.

[2]) Abhandl. der naturforsch. Gesellschaft in Basel. Band XV. p. 21. 1901.

[3]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des Sciences) p. 1066; 1901.

L'expérience a confirmé cette prévision. J'ai constaté que le sulfate acide lithium se décompose quand on le fait fluer mécaniquement, en acide sulfurique qui s'écoule et en sel neutre, alors que, cependant, la réaction inverse devrait se produire d'après les relations de densité des corps: le volume moléculaire de $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ étant plus grand que celui de 2 $LiHSO_4$ (102.3 contre 98.1) [1]). J'ai pu constater, de même, la décomposition de quelques sulfates acides hydratés de sodium.

J'ai tenu à vérifier si ces résultats ont le caractère d'un fait général. La question valait la peine, je crois, d'être poursuivie, car elle comprend l'explication de plus d'un cas de métamorphisme observé dans les roches et resté obscur jusqu'à présent; elle nous dit, en somme, que nous ne pouvons pas regarder la composition des corps solides comme immuable, pas plus que nous ne pouvons prendre la rigidité, ou la forme, comme définition de l'état solide.

Les recherches actuelles ont porté sur les phosphates primaires de calcium, de sodium et de lithium. On verra qu'elles confirment le fait qui vient d'être rappelé. Elles apportent aussi une légère contribution à la solution d'une question plus spéciale, de celle de la rétrogradation des phosphates acides, si souvent agitée dans la fabrication des produits destinés à l'agriculture et encore sans solution satisfaisante aujourd'hui. A ce titre, elles peuvent peut-être n'être pas sans quelqu'intérêt pour les applications de la chimie.

I. Phosphate primaire de calcium.

Ce sel a été préparé en dissolvant de la chaux pure dans la quantité nécessaire d'acide phosphorique. La solution a été évaporée dans le vide sec et les cristaux obtenus ont

---

[1]) Ce Recueil, t. XXIII p. 187; 1904.

été lavés à l'éther additionné d'un peu d'alcool absolu [1]), pour les débarrasser complètement de l'acide phosphorique libre qui pouvait les souiller. On a obtenu de la sorte, une poudre cristalline blanche non déliquescente. Je mentionne ce fait parceque l'on ne paraît par encore d'accord sur l'hygroscopicité de ce sel [2]). Les cristaux avaient exactement la composition: $Ca(H_2PO_4)H_2O$. Ils étaient complètement solubles dans l'eau.

Ils ont été soumis à la compression dans un cylindre formé de deux moitiés s'appliquant l'une sur l'autre suivant un plan axial, frettées à refus et serrées dans un étau. La pression a été donnée lentement à l'aide d'une vis. Elle a été poussée jusqu'à la limite de résistance du piston d'acier employé et elle a été telle, alors, que la matière comprimée a écarté les deux parties du cylindre, malgré les frettes et le serrage de l'étau, de près de un millimètre et qu'elle a flué, en partie, dans les fentes ainsi formées. La partie fluée du sel et la partie non fluée, ont été receuillies, chacune à part. Elles n'étaient plus complètement solubles dans l'eau, ni l'une ni l'autre. Après les avoir finement pulvérisées, on les a traitées par de l'eau froide. La poudre provenant de la partie qui avait flué a laissé un résidu insoluble de 0.27% et la poudre de l'autre a laissé un résidu insoluble de 5.75%. Il résulte donc de là que la partie du sel qui a flué, a subi une altération de $5.75 : 0.27 = 21.3$ fois plus forte que l'autre.

Dans une autre expérience faite avec du phosphate acide préparé par l'action de l'acide nitrique sur le phosphate $CaHPO_4$ les résultats ont été les mêmes au point de vue qualitatif, mais non au point de vue quantitatif: la proportion de matière insoluble dans la partie non

---

[1]) En opérant le lavage à l'aide d'alcool, comme l'a recommandé Stoklasa, je ne suis pas parvenu à obtenir un produit se dissolvant complètement dans l'eau.

[2]) Voir Dammer, Lehrbuch der anorg. Chemie. t II. p. 320.

fluée n'a plus été que le quart de celle de la partie fluée.

La cause de l'insolubilité partielle et différente des parties fluées et non fluées se trouve dans la mise en liberté d'acide phosphorique et d'eau ainsi que dans l'inégale répartition de ces substances entre les parties; on s'en est assuré facilement en lavant le produit obtenu, avant sa pulvérisation, à l'aide d'éther; celui-ci a entraîné de l'acide phosphorique qui a été caractérisé par les moyens ordinaires.

L'acte chimique produit par la déformation mécanique peut s'exprimer comme il suit:

$$Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O = CaHPO_4 + H_3PO_4 + H_2O$$

ou bien ainsi:

$$3Ca(H_2PO_4)_2H_2O = Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 + 3H_2O.$$

En analysant le résidu insoluble on pourrait faire cesser l'indétermination du problème, mais cette analyse est difficile, sinon impossible, à exécuter par suite de la faible proportion de résidu insoluble laissé par la partie de sel qui n'a pas flué (0.27%, voir plus haut). On peut se tirer d'embarras d'une manière plus commode. En effet, si le phosphate de calcium $CaHPO_4$ résiste à la déformation mécanique, il est clair qu'il représente alors le terminus de la réaction précédente et nous devrons adopter la première des deux équations. Si, au contraire, le sel $CaHPO_4$ se décompose et rétrograde vers $Ca_3(PO_4)_2$ suivant:

$$3CaHPO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4$$

on devra regarder la seconde équation comme exprimant complètement la réaction.

On a, en conséquence, préparé du phosphate de calcium secondaire pur, par précipitation. Le produit obtenu répondait à la formule $CaHPO_4 . 3H_2O$. Comprimé dans les mêmes conditions que le phosphate primaire, ce sel a abandonné un peu d'eau. Celle-ci ne renfermait pas trace décelable d'acide phosphorique; par conséquent la compression a détaché seulement une partie de l'eau du sel sans libérer

de l'acide phosphorique. La conclusion s'impose: le sel $CaHPO_4 . 3H_2O$ ne rétrograde pas par la pression.

La quantité d'eau dégagée pendant la compression de ce sel est, toutefois, assez grande. En effet, avant la compression on obtenait 29.37% d'eau; en calcinant 100 parties de sel, après la compression, on n'a plus trouvé que 23.79 et une autre fois 23.52% d'eau; la différence est donc 5.58 à 5.85%. Si on rapporte cette différence au poids de l'eau contenue dans le sel, on obtient 19.— à 19.91% soit donc près du cinquième de la quantité totale.

La composition du phosphate après la compression se rapproche donc beaucoup de la formule $CaHPO_4 . 2H_2O$ qui accuse 20.93% d'eau. C'est vers cette composition que s'achemine d'ailleurs le $CaHPO_4 . 3H_2O$ quand on l'abandonne dans le vide sec. Après quelques jours on n'a plus trouvé que 22.70% d'eau, soit bien près de 20.93.

On doit donc regarder les trois molécules d'eau du $CaHPO_4 . 3H_2O$ comme retenues par des forces inégales. L'une d'elles rompt son attache avant les deux autres quand une même force, mécanique ou physique, exerce sur elle une action suffisante.

Ces résultats montrent bien que la déformation mécanique d'un corps solide peut donner lieu à une décomposition quand l'un des produits de la décomposition est en état de prendre une formation moléculaire en rapport avec l'état liquide et s'éliminer, au moins partiellement, avec la matière qui flue; mais ces résultats ne contribuent pas directement à l'explication du phénomène de la rétrogradation observé dans l'industrie des phosphates calciques. Jamais, en effet, on n'a à compter, dans les fabriques, avec des pressions de l'ordre de celles qui ont été mises en jeu ici. En outre, le phosphate acide de calcium de l'industrie n'est jamais pur; il se trouve toujours mêlé de matières parmi lesquelles se trouve, le plus souvent, sinon toujours, le sulfate de calcium. Si l'on fait abstraction des matières

qui se rencontrent accidentellement, on doit assigner la formule suivante au superphosphate industriel eu égard à sa formation à l'aide d'acide sulfurique sur le phosphate tricalcique:

$$Ca(H_2PO_4)_2H_2O+2(CaSO_4,2H_2O).$$

Il est donc intéressant de vérifier si la présence du sulfate calcique exerce une influence sur la rétrogradation par la déformation mécanique.

A cette fin, on a mêlé intimement du phosphate acide de calcium, complètement soluble dans l'eau, avec du sulfate de calcium récemment précipité. Pour répondre aux conditions moléculaires données plus haut, il faut pour 1, en poids, de $Ca(H_2PO_4)_2H_2O$, 1.365 de $CaSO_4 . 2H_2O$.

Le mélange a été opéré en broyant finement les deux substances dans un mortier d'agate. Dans cette opération on exerce, naturellement, une certaine pression sur la matière et il convient de s'assurer si celle-ci est en état de produire un effet, c'est-à-dire de provoquer la rétrogradation du phosphate acide.

Voici les données de l'analyse qui a été exécutée à cette fin:

Prise d'essai: 2gr.1615. Cette quantité contient x de $Ca(H_2PO_4)_2H_2O$ et 1.365x de $CaSO_4 . 2H_2O$; on a donc la relation $x + 1.365x = 2.1616$; d'où l'on déduit $x = 0.9140$.

La prise d'essai a été épuisée par de l'eau froide. Il est évident que dans le cas où la rétrogradation aurait été nulle, l'eau aurait dissout les 0gr9140 de phosphate calcique et se serait chargée, par conséquent, d'une quantité d'acide phosphorique à laquelle correspond 0.8051 de pyrophosphate de magnésium, comme il est facile de le calculer. Or, au lieu de 0.8051 on n'a obtenu que 0.4364 de pyrophosphate de magnésium. Une partie notable du phosphate soluble est donc devenue isoluble. La mesure exacte de cette rétro-

gradation est donnée par la différence 0.8051—0.4364 = 0.3687 et la proportion pour cent, pour:

$$\frac{0.3687 \times 100}{0.8051} = 45.2;$$

en un mot, pendant le broyage du mélange dans le mortier d'agate 45.2 % du phosphate soluble disponible sont devenus insolubles dans l'eau.

Voyons maintenent quelle est l'action exercée par une compression sur ce mélange.

L'opération a été conduite comme il a été dit plus haut: la pression a été poussée aussi loin que possible.

Voici, pour ce cas, les données de l'analyse du produit formé:

Prise d'essai: 2.0420, correspondant à 0.8806 de $Ca(H_2PO_4)H_2O$. Epuisée par l'eau froide, cette prise a fourni 0.3612 de $Mg_2P_2O_7$ au lieu des 0.7756 correspondant au poids de la prise. La rétrogradation a donc été de $0.7756 - 0.3612 = 0.4144$ et la proportion pour cent s'exprime par:

$$\frac{0.4144 \times 100}{0.7756} = 58.4;$$

elle a donc été poussée plus loin.

Dans une opération de contrôle on a trouvé de même 52.8 %, résultat qui concorde d'une manière très satisfaisante avec le précédent, eu égard aux conditions de ces expériences.

Si l'on admet, pour la raison énoncée dans un paragraphe précédent, que la rétrogradation conduit au phosphate secondaire de calcium, selon:

$$Ca(H_2PO_4)H_2O = CaHPO_4 + H_3PO_4 + H_2O$$

on peut calculer que la partie insoluble dans l'eau ($CaHPO_4$) vaut, moléculairement, 136, alors que $H_3PO_4 + H_2O$ valent 116 et qu'ensuite une rétrogradation complète insolubilise $\frac{136 \times 100}{136 + 116} = 53.9$ % du phosphate primitif.

L'accord étonnant entre ce nombre et ceux qu'a fourni nalyse des produits comprimés, peut donner à penser que aiment la rétrogradation a lieu suivant l'équation chimique précédente, et même qu'elle est complète. Pourtant cette conclusion est erronée.

En effet, si elle était exacte, il y aurait de l'acide phosphorique libéré pendant la rétrogradation, et celui-ci devrait réagir avec le sulfate de calcium pour mettre en liberté de l'acide sulfurique jusqu'à production d'un équilibre chimique.

Il y a donc lieu de s'assurer de la présence de l'acide sulfurique libre dans le produit formé pour être fixé.

A cette fin, la solution obtenue en traitant le produit comprimé par de l'eau froide, solution qui doit donc renfermer du phosphate acide de calcium, du sulfate de calcium et, éventuellement, de l'acide sulfurique libre, a été traitée par de l'alcool jusqu'à précipitation complète du sulfate de calcium. Dans le liquide filtré, limpide, il n'a pas été possible de déceler de l'acide sulfurique, non seulement pas en quantité en rapport avec les données de plus haut, mais pas même en trace. La raison de la rétrogradation paraît donc se dérober ici comme elle s'est dérobée dans les recherches de chimie appliquée.

Un fait, toutefois, est établi; c'est que l'addition du sulfate de calcium a facilité la rétrogradation d'une manière énorme. La cause de la rétrogradation doit donc être cherchée, de toute nécessité, dans la présence de ce sulfate de calcium.

Une question qui se pose tout naturellement alors, est celle de savoir si le phosphate acide de calcium et le sulfate de calcium ne donnent pas, dans les conditions réalisées, une solution solide, sorte de combinaison moléculaire, instable peut-être, mais néanmoins assez forte pour résister à l'action désagrégeante de l'eau? Il n'est pas difficile de répondre à cette question. En effet, si la combinaison présumée se produit vraiment, elle ne doit pas nécessairement retenir les cinq molécules d'eau que contient le

mélange $Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O + 2(CaSO_4 . 2H_2O)$, et s'il en est ainsi, l'élimination de l'eau pendant la mélange pourrait être un signe de réaction. En tout état de cause, il est intéressant de s'assurer du fait.

A cette fin, j'ai préparé de nouveau le mélange: $Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O + 2(CaSO_4 . 2H_2O)$ en broyant intimement les constituants; puis j'ai vérifié, par pesées successives, la perte d'eau qu'il éprouvait dans une atmosphère sèche, jusqu'à constance de poids.

Comme contrôle, on a mis de même en observation du $Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O$ et du $CaSO_4 . 2H_2O$ en poids égaux respectivement à ceux qui composaient le mélange, mais dans des exsiccateurs différents.

Après neuf jours, le poids du mélange a cessé de diminuer. Il avait perdu alors 0.2608 d'eau sur un poids primitif de 2.1663, soit donc 12.03 %. Le phosphate acide de calcium n'avait rien perdu pendant le même temps, et le sulfate de calcium 0.0007 seulement, sur un poids primitif de 0.5591, soit donc 0.12 %.

Le résultat est frappant: les constituants du mélange gardent leur eau, ou à peu près, quand ils sont séparés, mais ils en perdent plus de la moitié quand ils sont mêlés, car la proportion d'eau volatilisable contenue dans le mélange est 20.35%. Il est possible que si le mélange avait été fait à la presse au lieu d'avoir été exécuté à la main, le résultat eût été plus marqué encore. Quoiqu'il en soit, il est suffisamment net pour nous obliger à ne pas chercher la cause de la rétrogradation dans une double décomposition des constituants du mélange, mais bien dans le fait d'une combinaison moléculaire de $Ca(H_2PO_4)_2$ avec $CaSO_4$, combinaison qui est insoluble dans l'eau et dont la formation est accompagnée d'une élimination d'eau. L'accord qui s'est montré plus haut entre le degré de rétrogradation dû à la pression et celui qui résulte de la relation:

$$Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O = CaHPO_4 + H_3PO_4 + H_2O$$

est un accord fortuit, comme il s'en produit parfois pour l'égarement des spéculateurs. La limite de 53.4% à laquelle on est arrivé dans la rétrogradation par compression, signifie seulement que, malgré l'énergie de la pression, les réactions entre les corps solides sont loin d'être quantitatives.

Il est probable que cette combinaison moléculaire de phosphate acide et de sulfate de calcium n'est qu'un cas particulier d'un fait général.

En effet, si au lieu de sulfate de calcium, on mêle au phosphate acide de calcium, un autre sulfate, par exemple le sulfate de sodium, la réaction s'achève en quelques instants. En broyant ensemble le mélange bien sec de $Ca(H_2PO_4)_2H_2O + Na_2SO_4 . 10H_2O$, il se forme bientôt une pâte qui devient de plus en plus fluide à mesure que le broyage continue. Ceci montre donc que la rétrogradation peut être provoquée aussi par un sulfate soluble, du moins jusqu'à un certain point et pour autant qu'il n'intervienne pas d'autre eau que l'eau de cristallisation des sels employés.

Un fait doit être invoqué aussi à l'appui de la combinaison moléculaire du phosphate acide de calcium et du sulfate de sodium, c'est que la pâte molle formée comme il vient d'être dit, ne fait pas prise à la longue bien que restant au contact de son liquide. L'eau ne reprend donc pas son rôle d'eau de cristallisation, comme elle le fait quand elle mouille des sels déshydratés par la chaleur. La quantité d'eau libérée pendant cette réaction et qui s'évapore à l'air libre, est de 23.25 % du poids primitif du mélange. La quantité d'eau théoriquement possible est de 40.45 %.

Il est bien entendu qu'on ne peut regarder comme achevée par ces quelques essais, l'étude de ces combinaisons moléculaires. J'espère pouvoir bientôt combler les lacunes de ce travail.

2. Phosphate primaire de sodium.

Je passe, à présent, aux essais que j'ai faits à l'aide du phosphate primaire de sodium $NaH_2PO_4 . H_2O$.

Le sel a été préparé en traitant le phosphate secondaire par l'acide phosphorique. Il a cristallisé par évaporation de sa solution dans un exsiccateur et les cristaux ont été lavés à l'alcool. Il a donné par fusion au rouge, 26.09 % d'eau au lieu de 26.08 que demande la formule $NaH_2PO_4 . H_2O$.

Comprimé dans les mêmes conditions que le phosphate acide de calcium, il a flué, en partie, dans les fentes du compresseur. La partie fluée a donné 26.14 % d'eau, tandis que la partie non fluée en a donné 25.32.

La déformation mécanique de la matière a donc été accompagnée, ici aussi, d'une modification de la composition. La partie liquifiable est devenue plus abondante dans la partie qui a flué. La quantité d'eau dégagée n'a cependant pas été telle qu'on eût pu en recueillir, le sel a gardé l'aspect d'un corps sec. La question de savoir s'il s'est libéré de l'acide phosphorique n'a donc pu être résolue.

J'ai vérifié ensuite si le phosphate primaire de sodium se combine avec le sulfate de sodium, à sec.

Le mélange fait suivant le formule $NaH_2PO_4 . H_2O + Na_2SO_4\ 10H_2O$, a été broyé, d'abord, dans un mortier d'agate. On constate déjà un commencement de réaction parce que la poudre acquiert un tendance à s'agglutiner. Je l'ai introduite alors dans le compresseur: elle a flué tout entière, sous l'action de la pression, dans les fentes de l'appareil, au point qu'il n'est plus rien resté sous le piston. La partie fluée était manifestement humide.

La matière ne s'étant pas partagée en une partie non fluée et une partie fluée, il n'a pas été possible de déterminer le changement de composition intervenu. J'ai alors recommencé l'opération en ne comprimant plus si fort. Cette fois une partie de la matière est restée dans le

cylindre. Elle renfermait 40.08 % d'eau, tandis que la partie qui avait flué en contenait 41.44. La différence 41.44—40.08 = 1.36 donne la mesure de la modification de composition subie par le mélange, même sous la pression réduite.

Malgré ce que cette expérience a d'imparfait, on voit cependant qu'on se trouve en présence d'un résultat positif.

Si au lieu de mêler du phosphate primaire de sodium avec du sulfate neutre, on mêle du sulfate acide de sodium avec du phosphate secondaire suivant

$$NaHSO_4 . H_2O + Na_2HPO_4 . 12H_2O$$

il suffit de broyer le mélange dans le mortier pour le voir se résoudre en une bouillie claire. Celle-ci ne fait pas prise par la suite. Abandonnée à elle même, elle se divise en deux couches: l'inférieure est une masse microcristalline blanche et la supérieure est une solution limpide saturée du sel déposé. Cette réaction parle aussi en faveur d'une combinaison du phosphate et du sulfate de sodium.

III. Phosphate primaire de lithium.

Le phosphate primaire de lithium (LiH_2PO_4), obtenu en fondant le phosphate neutre avec le poids nécessaire d'acide phosphorique, a été soumis à la plus forte pression possible.

Ce sel contenait 17.97 % d'eau au lieu de 17.30 que veut la théorie: il contenait donc 0.67 % d'humidité.

Les fentes du compresseur se sont remplies de liquide et de sel flué, tandis que dans le cylindre est resté un bloc blanc bien agglutiné.

Le liquide écoulé avait une forte réaction acide. Son apparition démontre que le sel acide s'est modifié de composition pendant la compression. Cette modification est corroborée, de plus, d'une façon certaine, parce que le bloc resté dans le cylindre n'était plus exclusivement

du phosphate acide. Traité par de l'eau après avoir été finement broyé, il ne s'est pas dissous complètement, mais il a laissé un résidu insoluble de phosphate neutre Li_3PO_4, bien caractérisé. Le sel acide a donc subi une transformation partielle suivant: $3\,LiH_2PO_4 = Li_3PO_4 + 2H_3PO_4$; c'est-à-dire qu'il y a eu rétrogradation du phosphate acide.

Le résidu insoluble Li_3PO_4 n'a pas été pesé par suite d'un accident. Le degré de la rétrogradation intervenu reste donc indéterminé; toutefois, on peut estimer qu'il a atteint quelques centièmes de la masse totale.

J'ai essayé de vérifier, ensuite, si le phosphate acide de lithium entre en combinaison moléculaire avec le sulfate, mais l'essai est resté incertain par suite de cette circonstance que la combinaison $LiH_2PO_4 . Li_2SO_4$, si tant est qu'elle existe, est soluble dans l'eau comme ses constituants. D'autre part on ne peut pas ici se renseigner sur la réalité de la réaction par l'élimination d'eau, le sulfate phosphate acide étant anhydre.

En suivant la voie inverse, c'est-à-dire en mêlant le sulfate acide avec le phosphate neutre de lithium sec suivant la formule $2LiHSO_4 + Li_3PO_4$, on obtient un résultat bien caractérisé. Il suffit de broyer le mélange dans un mortier ponr que la poudre devienne complètement soluble dans l'eau en quelques instants, ce qui démontre le passage de Li_3PO_4 à l'état de Li_2HPO_4 ou de LiH_2PO_4.

Toutefois, il y a lieu de tenir compte de ce fait que le sulfate acide de lithium donne déjà facilement lieu, au sein de l'eau, à la réaction réversible:

$$2LiHSO_4 = Li_2SO_4 + H_2SO_4$$

et que l'acide sulfurique, alors formé, peut réagir, à son tour, avec le phosphate trilithique et le dissoudre. Pour élucider ce point, j'ai fait une solution d'acide sulfurique ayant le même titre que celle qui devait résulter de la décomposition de $LiHSO_4$ dans la quantité d'eau employée, soit une solution à 3% environ et j'ai traité, ensuite, un poids de

phosphate trilithique égal aussi à celui mis en oeuvre dans la réaction précédente, par cette solution d'acide sulfurique. La solution a réagi si lentement avec le phosphate trilithique, qu'après un quart d'heure un tiers du phosphate, à peine, était dissous; on peut donc regarder comme vrai que pendant le broyage des sels secs il se passe la réaction:

$$2LiSO_4 + Li_3PO_4 = LiH_2PO_4 + 2Li_2SO_4,$$

les corps du second membre formant probablement une combinaison moléculaire soluble dans l'eau.

CONCLUSIONS.

Il résulte de ces recherches que: 1°. la déformation mécanique des phosphates primaires entraîne leur décomposition. Celle-ci commence par l'élimination de l'eau d'hydratation et se termine par la libération d'une certaine quantité d'acide phosphorique; à ce titre on peut dire que la déformation mécanique facilite la rétrogradation de certains phosphates. La décomposition paraît d'autant plus profonde que les corps liquides en résultant, ou, plus généralement, que les corps dont les molécules prennent sous l'action de la pression une formation correspondant à l'état liquide, peuvent s'éliminer plus complètement. Le succès ou l'insuccès de la réaction se trouve donc directement en relation avec les conditions mécaniques dans lesquelles la matière est placée, plutôt qu'avec les conditions chimiques.

2°. Les phosphates primaires de calcium ou de sodium, probablement aussi celui de lithium, forment des combinaisons moléculaires avec leurs sulfates respectifs. Dans le cas des composés calciques, cette combinaison moléculaire paraît insoluble dans l'eau et sa formation peut contribuer à la rétrogradation des phosphates acides.

Liège, Février 1907.

Institut de Chimie Générale.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur l'action de l'hypochlorite de potassium sur l'amide cinnamique,

PAR *M.* R. A. WEERMAN.

Le résultat des expériences de BAUCKE [1]) sur l'amide propiolique et de FREUNDLER [2]), VAN LINGE [3]) et JEFFREYS [4]) sur l'amide cinnamique semble démontrer, qu'avec les amides de ces acides non-saturés la réaction de HOFMANN qui transforme les amides en amines avec de l'halogène et de la potasse caustique, ne réussit pas.

Cet insuccès peut donner lieu à deux suppositions: premièrement que la liaison double empêche la transposition intramoléculaire, qu'il faut accepter dans la réaction de HOFMANN [5]), et secondement que l'amine, qui devrait se

---

[1]) Ce Rec. 15, 123.

[2]) Bull. [3] 17, 420.

[3]) Thèse VAN LINGE. Bâle, 1896.

[4]) Am. Chem. journ. 22, 43.

[5]) Vu la grande analogie qui existe entre la transposition intramoléculaire des acides hydroxamiques selon LOSSEN et la réaction de HOFMANN, cette première supposition n'était pas vraisemblable, puisque THIELE préparait l'uréthane $C_6H_5C=C-N-CO_2C_2H_5$ (H H H) de l'acide cinnamohydroxamique acylé. Une seconde indication quoique moins démonstrative, pour l'analogie moins grande entre la transposition de BECKMANN et la réaction de HOFMANN, était la formation de l'isoquinoléine de l'oxime de l'aldéhyde cinnamique. (Ber. 27, 1954).

LIBRARY OF THE

former, en ce cas $C_6H_5-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-NH_2$, se transforme dans ces circonstances [1]).

La première supposition n'est pas juste, car j'ai réussi à faire de l'amide cinnamique, la cinnamoylstyrylurée:

$$C_6H_5\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-NH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\rangle CO$$
$$C_6H_5\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-CO-NH$$

où la moitié de l'amide a donc subi la transposition.

Puisqu'il il s'agit ici d'une amide non-saturée, il est évident qu'on se sert de la modification appliquée par Hoogewerff et van Dorp, et qu'on n'emploie pas l'halogène libre. Ensuite il ne faut pas que la solution de l'hypochlorite contienne de la potasse caustique libre et, à cause de l'insolubilité de l'amide cinnamique et de l'inactivité qui en était la suite, on se sert d'une solution alcoolique.

Si au premier abord, il semble plus ou moins étrange que le dérivé uréique se forme dans la solution alcoolique et non pas l'uréthane, cela s'explique par les expériences de Stieglitz et Earle [2]), qui trouvèrent que les isocyanates réagissent facilement avec les amides halogénées [3]).

Pour préparer le dérivé uréique on dissout l'amide cinnamique dans la quantité octuple d'alcool éthylique de 96 %, on fait refroidir à la température ambiante et l'on ajoute lentement goutte par goutte la solution de KOCl, préparée selon Graebe [4]) et dans laquelle le surplus de la potasse caustique est neutralisé immédiatement avant l'usage par de l'acide chlorhydrique deux fois normal (sur 2 mol. d'amide 1 mol. KOCl).

---

[1]) Voir Thiele. Ann. 309, 197.

[2]) Amer. Chem. Journ. 30, 412. C 1904 I, 239.

[3]) C'est pourquoi dans la préparation des uréthanes selon Jeffreys, il faut ajouter à la fois toute la quantité d'alcoolate de sodium.

[4]) Ber. 35, 2753.

Le liquide s'échauffe et dépose bientôt des aiguilles très fines en grande quantité. Au bout de quelques heures on filtre à la trompe, ce qui est assez difficile à cause des petites dimensions des cristaux.

La masse jaune est lavée à l'alcool bouillant et à l'eau. Le dérivé uréique qui reste est assez pur; p. d. f. $\pm 218°$. En le recristallisant une ou deux fois dans l'acide acétique glacial, on l'obtient pur en aiguilles p. d. f. 225°—226°.

0.1733 gr. ont donné 0.0894 gr. H_2O et 0.4682 gr. CO_2.
0.1654 gr. „ „ 0.0863 gr. H_2O et 0.4467 gr. CO_2.
0.1654 gr. „ „ 13.9 c.c. N à 19½° et 765 m.m.
Trouvé: 73.68% C, 5.78% H, 9.70% N.
73.66% C, 5.85% H.
Calculé pour $C_{18}H_{16}N_2O_2$: 73.95% C, 5.51% H, 9.59% N.

A froid, le corps est insoluble dans l'eau, l'essence de pétrole, les alcools éthylique et méthylique, l'éther, le sulfure de carbone et le benzène; il est un peu soluble dans l'alcool et le benzène bouillants, assez facilement soluble dans l'acide acétique glacial, le chloroforme et l'acétone, insoluble dans les acides minéraux et les alcalis caustiques.

Delft. *Laboratoire de chimie de l'Ecole supérieure technique.*

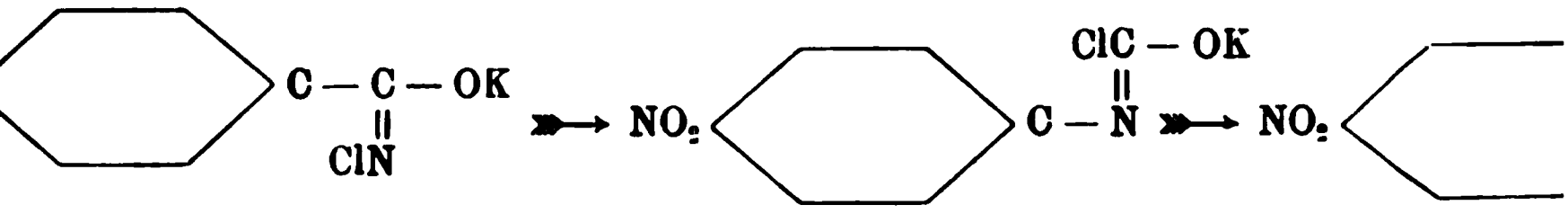
En rapport avec les publications de M. Montagne sur les transpositions atomiques intramoléculaires dans les dicétones aromatiques, les glycols aromatiques et les oximes aromatiques [1]) où il démontre que contrairement à la supposition de Nef, le groupe phényle transporté est lié par le même atome de carbone avant et après la transformation, je désire faire observer ici qu'on doit admettre la même chose pour

---

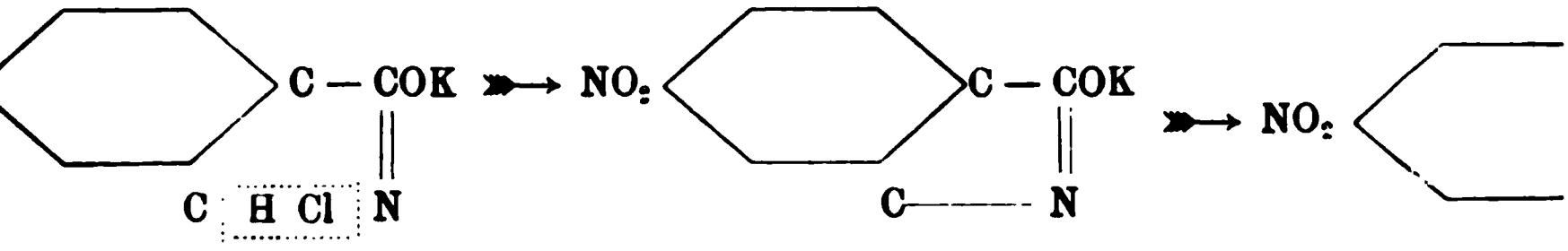
[1]) Rec. XXI 6 et 30; XXIV 105; XXV 376.

ce qui concerne la transposition atomique intramoléculaire, qu'il faut accepter dans la réaction de HOFMANN [1]).

L'amide paranitrobenzoïque [2]) par exemple donne la paranitraniline:



et non la métanitraniline:



Je ne sais pas que la réaction de HOFMANN puisse se faire d'une autre manière; toujours le groupe NH_2 remplace le groupe $C{<}^{O}_{NH_2}$.

Que la réaction est intramoléculaire pour l'amide benzoïque, cela a été prouvé par M.M. VAN DAM et ABERSON [3]), qui ont démontré que la réaction était de premier ordre.

---

[1]) M.M. HOOGEWERFF et VAN DORP ont déjà fait remarquer l'analogie qui existe entre les transpositions des dicétones et des oximes et la réaction de HOFMANN. Rec. IX 225; VIII 175.

[2]) Rec. VIII, 199.

[3]) Rec. XIX, 318.

Sur la nitration du glycinanhydride,

PAR *M.* A. D. DONK.

Le glycinanhydride $\begin{matrix} CH_2.NH.CO \\ | \quad\quad | \\ CO.NH.CH_2 \end{matrix}$ fut préparé selon la méthode de FISCHER [1]); une recristallisation dans l'eau suffisait pour le purifier, ainsi que le prouvait l'analyse. Bien desséché, il fut dissous dans cinq fois son poids d'acide azotique réel. Quoiqu'il se dégageât beaucoup de chaleur, une oxydation n'eut pas lieu, pas même en chauffant la solution dans une capsule en platine, au bain-marie, ou à la vapeur d'eau, car il ne se dégageait que des nuages blancs d'acide azotique. En évaporant l'excès d'acide, soit à chaud, soit à froid, dans un dessiccateur sur la soude caustique et dans le vide, il se formait une substance blanche, bien cristallisée, quelques fois de beaux prismes incolores, qui furent lavés avec un peu d'alcool, dans lequel ils étaient peu ou pas solubles et puis séchés. Cette substance est hygroscopique, très soluble dans l'eau, peu ou pas dans l'éther, la ligroïne, le chloroforme, l'acétone, le benzène, mais bien dans l'acide acétique. De la solution aqueuse, comme de celle dans l'acide acétique, l'évaporation dans un dessiccateur fournit de nouveau des cristaux. La solution aqueuse présente une réaction très acide, tant

---

[1]) Ber. d. D. Ch. G. 1905 p. 436.

au tournesol, qu'au papier à Congo, et décolore assez fortement une solution d'indigosulfonate après addition d'acide sulfurique concentré. La substance n'a pas de véritable point de fusion; elle se colore en brun à 175° puis en noir et à 235° environ elle dégage des gaz et se fond.

Les analyses élémentaires ne fournirent pas des résultats propres à me contenter cependant eu égard à la réaction très acide au Congo, et à la décoloration de l'indigo, elles me faisaient supposer que j'avais affaire à un nitrate et non à un dérivé nitré. Les chiffres obtenus s'accordent mieux avec un dinitrate qu'avec un mononitrate.

Trouvé: C 21.9 %, H 3.6 %, Az 23.67 %, ou dans une autre préparation 23.05, tandis que le dinitrate contient 20 % C, 3.3 % H et 23.3 % Az, le mononitrate 27.1 % C, 3.9 % H et 23.7 % Az.

Le titrage avec de la potasse caustique en solution aqueuse, de la préparation contenant 23.05 % d'Az, donna cependant un résultat qui s'accorde avec le mononitrate; car, calculé sur l'acide azotique il fournit 35 % tandis que le mononitrate contient 35.58 % le dinitrate 52.5 % d'acide azotique.

Puisque le glycinanhydride est une amide et que les amides donnent, ainsi qu'on le sait, des combinaisons très faibles, même avec les acides forts, combinaisons d'ordinaire faciles à décomposer par l'eau, et qu'en outre les amides elles-mêmes sont décomposées assez facilement par l'eau en présence d'acides forts, surtout à chaud, on comprend aisément la difficulté d'obtenir de la façon décrite un produit défini, absolument pur, d'autant plus qu'un dinitrate pourrait perdre de l'acide azotique par un séjour dans le vide sur la soude caustique, ainsi qu'il a été démontré pour la combinaison de la diméthyloxamide avec l'acide azotique [1]). Fischer [2]) lui même dit du glycinanhy-

---

[1]) Ce Rec. **4**, p. 196.

[2]) Ber. d. D. Ch. G. **34**, p. 2870.

dride que c'est une base tellement faible que ses sels sont décomposés tant par l'eau que par l'alcool, et il démontra l'addition d'eau au glycinanhydride en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique, ce qui lui fournit la glycylglycine.

Toutefois on pourrait peut-être fournir une autre preuve de l'existence du nitrate si par un traitement avec de l'anhydride acétique selon BAMBERGER [1]) on en obtint un véritable dérivé nitré; quoiqu'on ne puisse nier que d'autres combinaisons, pouvant donner peut-être aussi par l'anhydride acétique des dérivés nitrés, ne se forment pas par l'action de l'acide azotique sur le glycinanhydride.

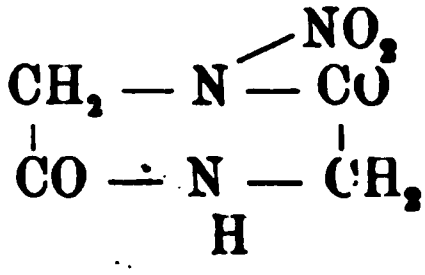
C'est pourquoi le soi-disant nitrate de glycinanhydride fut pulvérisé très finement et ajouté à de l'anhydride acétique, dans lequel il ne se dissolvait pas entièrement. Après l'avoir abandonné quelque temps à la température ordinaire, puisque le chauffage semblait désavantageux d'après un essai provisoire dans lequel il se dégageait des vapeurs rouges, on le versa dans de l'eau froide de cinq à dix fois la quantité de l'anhydride. Le précipité fut recueilli sur un filtre, lavé et séché. Divers essais m'ont appris que pour obtenir le meilleur rendement, il ne faut pas employer un grand excès d'anhydride acétique, un peu plus du poids égal à celui du nitrate suffit; même il me semblait qu'une plus grande quantité était nuisible à l'expérience. Le rendement n'était pas toujours le même, il variait entre 50 et 80 % du poids du nitrate employé et le produit était quelques fois coloré en jaune. Quand le produit retient de l'acide ou reste trop longtemps dans la liqueur acide, il se décompose. Il est difficilement soluble dans l'éther, l'acétate éthylique, l'acétone et l'alcool, le mieux dans l'alcool méthylique chaud, dont il se dépose par le refroidissement en de très beaux prismes ou aiguilles incolores et luisantes. Il faut prendre soin de ne pas chauffer trop longtemps avec l'alcool méthylique parce qu'alors le produit se décompose. La

---

[1]) Ber. d. D. Ch. G. 28, p. 399.

substance présente une réaction très acide au tournesol, non au Congo; en la chauffant elle se colore à 160° et fond avec décomposition à 165°. Chauffée sur une lame de platine il y a déflagration. L'analyse élémentaire donna des chiffres qui s'accordent le mieux avec ceux qu'exige le mononitroglycinanhydride.

0.1301 gr. donnèrent 0.145 CO_2 et 0.0336 H_2O.
0.1482 gr. , 33.4 c.c. d'Az à 13° et 754 6 m.m.
Donc trouvé : C 30.39%, H 2.86%, Az 26.4%.
Calculé : C 30.19% , H 3.1%, Az 26.4%.

Tandis que le dinitroglycinanhydride exigerait 23.5% de C, 1.9% H et 27.4 Az. En admettant que c'était le mononitroglycinanhydride  j'ai essayé son dédoublement, en ajoutant à sa solution méthylalcoolique un excès de potasse caustique dissous dans le même alcool et en chauffant un peu, ou mieux encore en l'abandonnant à la température ordinaire.

D'après ce qu'on sait sur la conduite des nitramides, on pouvait s'attendre à la formation du sel bipotassique de l'acide nitraminoacétylaminoacétique :

$NO_2NH — CH_2 . CO . NH . CH_2 . CO_2H$ ou si le dédoublement était allé plus loin, ce qui pourtant était peu vraisemblable, à celle du sel bipotassique de l'acide nitraminoacétique, à côté du glycocolle.

La solution méthylalcoolique alcaline déposa un sel de potassium en mamelons qui cependant ne contenait pas assez, ou trop de potassium pour les combinaisons attendues et non plus la teneur en azote exigée. Par dissolution dans l'alcool méthylique et précipitation par l'éther j'ai enfin réussi à obtenir un produit contenant 30.4% de potassium, tandis que le sel bipotassique de l'acide nitraminoacétylaminoacétique contient 30 8% et celui de l'acide nitraminoacétique 39.8% de potassium.

En traitant le sel potassique avec de l'acide sulfurique faible à froid et pas en excès et par extraction avec de l'éther j'ai obtenu par l'évaporation de ce dissolvant un acide incolore bien cristallisé.

Un dosage d'azote dans ce composé donna le résultat suivant: 0.1255 gr. donnèrent 25.3 c c. d'Az à 15° et 762.6 m.m donc 23.7 % tandis que l'acide nitraminoacétylaminoacétique contient 23.7 %, l'acide nitraminoacétique 23.3 % d'Az. Le dosage de carbone et d'hydrogène fournit les résultats suivants:

0.242 gr. donnèrent 0.2422 CO_2 et 0.0884 H_2O.

Donc trouvé: 27.29 % C et 4.05 % H.

Tandis que le premier acide contient 27.1 % C et 3.9 % H, le second 20 % C et 3.3 % H.

Il en résulte que l'acide obtenu est bien l'acide nitraminoacétylaminoacétique

$NO_2 . NH . CH_2 . CO . NH . CH_2 . CO_2H$.

En le chauffant il commence à se colorer à environ 140° et fond avec dégagement de gaz à 153°.

Le titrage avec de la potasse, en employant la phénolphtaléine comme indicateur, démontra qu'il se laisse titrer très facilement.

0.0298 gr. employèrent 5.65 c.c. d'une solution de potasse contenant 0.00333 gr. par c. c. donc 0.01881 gr. de KOH, tandis que le calcul exige 0.01885 gr.

Puisqu'au premier abord il ne me semblait pas impossible que, dans le traitement du glycinanhydride avec l'acide azotique, il se serait formé la glycylglycine $NH_2 . CH_2 . CO . NH . CH_2 . CO_2H$ ou bien une combinaison de celle-ci avec l'acide azotique, et que peut-être cette combinaison pouvait donner par l'anhydride acétique, le nitroglycinanhydride, ou l'acide nitraminoacétylaminoacétique, j'ai pré-

paré ce corps pour le comparer au nitrate de glycinanhydride dont il a été question au commencement de ce mémoire.

La glycylglycine fut dissoute dans l'acide azotique réel, et cette solution placée dans le vide sur la soude caustique. Il s'en déposa des cristaux sous forme d'aiguilles, peu ou non solubles dans l'alcool éthylique et l'éther, solubles dans l'eau et l'alcool méthylique chaud dont il se déposait de nouveau en cristaux montrant une extinction droite de la lumière polarisée.

Un dosage d'azote fournit 21.7 % car 0.1086 gr. donnèrent 20 c.c. à 18° et 775.4 m.m. Le nitrate de glycylglycine contient 21.5 % d'Az.

Ce nitrate qui différait déjà dans sa forme et son apparence du nitrate obtenu avec le glycinanhydride est un corps beaucoup plus stable. Il fut traité de la même façon que celui-ci avec l'anhydride acétique, mais je n'ai pas réussi à en obtenir le nitroglycinanhydride, ni l'acide nitraminoacétylaminoacétique, ni un autre corps bien défini.

Un essai pour obtenir un dinitroglycinanhydride en traitant le dérivé mononitré par l'acide azotique réel et en versant le produit, qui était resté sirupeux, même après un séjour de deux mois dans le vide sur de la potasse caustique, dans l'anhydride acétique ne fournit aucun résultat.

J'ai encore essayé d'obtenir l'acide nitraminoacétylaminoacétique d'une autre manière à savoir au moyen du carbéthoxylglycylglycine éthylique. $CO_2C_2H_5 . NH . CH_2 . CO . NH . CH_2 . CO_2C_2H_5$.

Ce corps fut introduit dans l'acide azotique réel; à froid il ne réagit pas, mais le fait à une douce chaleur. La solution versée dans l'eau froide donna un corps huileux qui se solidifiait à environ — 20° pour refondre déjà à environ — 15°. Je ne l'ai pas analysé mais j'ai admis que c'était le dérivé nitré du carbéthoxylglycylglycine éthylique et je l'ai traité avec une solution de potasse caustique dans l'alcool méthylique ce qui fournit un sel potassique en mamelons dont la teneur en potassium était trop forte pour

le sel bipotassique de l'acide nitraminoacétylaminoacétique et qui semblait contenir du carbonate. Je l'ai toutefois décomposé par de l'acide sulfurique faible et extrait par l'éther. J'ai obtenu ainsi un acide bien cristallisé ayant le même point de fusion que l'acide nitraminoacétylaminoacétique. Il paraît donc qu'on peut obtenir cet acide aussi de cette manière.

Leide, Septembre 1906.

Laboratoire de chimie organique
de l'Université.

Sur quelques sels mercuriques d'acides organiques,

PAR *M.* A. D. DONK.

En 1876 M. le Dr. GERHARDT SCHREIBER [1]) décrivit un sel mercurique qu'il obtint en faisant bouillir une solution aqueuse d'acide monochlor-acétique avec de l'oxyde mercurique précipité. Il le considère comme un sel double de glycolate mercurique et de bichlorure de mercure, ce qui s'accorde avec la composition empirique.

Il mentionne que dans ce sel le chlore ne se laisse pas trouver directement au moyen de l'azotate d'argent. Il donne bien un précipité blanc, non caséux mais cristallin, soluble dans l'acide azotique, en chauffant.

Le sel double se laisse recristalliser par l'eau et par l'alcool faible et ne contient pas d'eau de cristallisation, supporte l'échauffement jusqu' à 130° et se décompose à 135°. Dans sa solution aqueuse la potasse et la soude caustique donnent un précipité jaune d'oxyde mercurique.

L'éther extrait du bichlorure de mercure de la solution aqueuse et aussi du sel sec. Le résidu semble contenir alors du chlorure mercureux puisqu'il noircit par l'ammoniaque et par la soude.

En m'occupant de préparer les acides glycolique et diglycolique ainsi que quelques-uns de leurs sels et d'autres dérivés, mon attention fut fixée sur le sel double mentionné

---

[1]) J. f. pr. Ch. 2e Sér. 13, p. 458.

et j'ai tâché de préparer le sel mercurique de l'acide glycolique qui, à ce que je sais n'est pas encore connu, et d'en obtenir ce sel double en y ajoutant la quantité moléculaire de chlorure mercurique. En même temps j'ai préparé le sel double selon la méthode de SCHREIBER afin de pouvoir comparer les deux sels.

A une solution aqueuse d'acide glycolique j'ai ajouté de l'oxyde mercurique aussi longtemps qu'il en dissolvait. La solution fut ensuite placée dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique. Il s'en déposa une masse blanche cristallisée, qui se laissa recristalliser mais ne donna pas de beaux cristaux. Un dosage de mercure fournit le résultat suivant:

0.2418 gr. de substance donnèrent 0.1600 gr. de HgS.
Trouvé: 57.0%. Calculé pour $C_4H_6O_6Hg$: 57.1%.

C'est donc le glycolate mercurique. Une certaine quantité de ce sel avec la quantité équivalente de chlorure mercurique furent dissous dans l'eau, la solution fut d'abord un peu concentrée au bain-marie puis placée dans un dessiccateur où elle déposa de beaux cristaux limpides et incolores.

Ces cristaux ne perdent pas en poids par un chauffage à 110° durant quatre heures; ils ne contiennent donc pas d'eau de cristallisation. J'y ai dosé le mercure avec le résultat suivant:

0.3248 gr. donnèrent 0.2432 gr. HgS.
Donc trouvé: Hg 64.4%. Calculé pour $C_4H_6O_6Cl_2Hg_2$: Hg 64.8%.

Le même sel préparé selon SCHREIBER avait le même aspect, des aiguilles prismatiques.

Si l'on ajoute à une solution aqueuse de ce sel double une solution d'azotate d'argent il se forme d'abord un précipité blanc, qui devient bientôt jaunâtre et qui se dissout surtout si l'on ajoute de l'acide azotique; si l'on a ajouté un excès d'azotate d'argent le précipité est du chlorure d'argent, qui ne se dissout plus.

J'ai analysé le précipité formé en ajoutant de l'azotate d'argent jusqu'à ce que la liqueur filtrée se troublait par l'addition d'acide chlorhydrique.

Ce précipité chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène fournit de l'argent pur 66.2 %. J'ai dosé aussi le mercure qu'il contenait, ainsi que le chlore, en le chauffant avec de la chaux et j'ai trouvé 22.5 % de Cl et 4.5 % de Hg.

Or en ajoutant de l'azotate d'argent au sel double il se forme de l'azotate de mercure, qui dissout le chlorure d'argent [1]); si l'on ajoute de l'acide azotique il se forme encore du nitrate de mercure.

Au reste beaucoup de sels organiques du mercure donnent des sels doubles avec le chlorure mercurique, qui tous se comportent de la même façon. Tels sont l'acétate, le propionate, le lactate, le succinate etc. J'en ai isolé et analysé quelques-uns; mais pas tous ont été obtenus à l'état de pureté suffisante.

Le diglycolate mercurique paraît ne pas en donner selon mon expérience. Car, en agitant une solution aqueuse de l'acide diglycolique avec de l'oxyde jaune de mercure, j'ai obtenu une poudre blanche que je crois être le diglycolate mercurique. Je l'ai dissout dans une solution chaude de chlorure mercurique dont il a cristallisé en des aiguilles microscopiques. Un dosage de mercure fit voir que ce n'était pas le sel double mais le diglycolate mercurique lui-même.

0.2804 gr. donnèrent 0.1970 gr. HgS.
Donc trouvé: Hg 60.4 %. Calculé pour $C_4H_4O_5Hg$: Hg 60.2 %.

L'acétate mercurique en solution aqueuse est décomposé par la chaleur en séparant de l'oxyde mercurique; il en est de même pour le sel double. Cependant en laissant une solution des deux sels dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique, il en cristallise un sel double; combinaison d'une molécule d'acétate avec une molécule de chlorure mercurique, $(CH_3 . CO_2)_2Hg + HgCl_2$, ainsi que l'analyse le démontre.

---

[1]) Liebig. Jahresber. 1851, p. 369. Wackenroder. Ann. 41, p. 317. Debray. Cpt. rend. 70, p. 995.

Dosage du mercure: 0.3232 gr. donnèrent 0.255 gr. HgS; 0.3874 gr. donnèrent 0.3052 gr. HgS. Dosage du chlore: 0.3874 gr. donnèrent 0.179 gr. AgCl.

Donc trouvé: Hg 68%, Hg 67.91%, Cl 11.43%.

Calculé pour $C_4H_6O_4Cl_4Hg_2$: Hg 67.91%, Cl 12.50%.

La combinaison du propionate mercurique avec le chlorure mercurique fut préparée de la même façon que l'acétate, puisqu'elle se décompose aussi par la chaleur. Elle cristallisait en mamelons composés de petites aiguilles. Elle ne contient pas d'eau de cristallisation. Elle fond à environ 87° et devient tout à fait transparente à ± 94° [1].

Voici les résultats d'un dosage de mercure et de chlore

0.276 gr. donnèrent 0.208 gr. HgS. 0.4010 gr. donnèrent 0.1894 gr. AgCl.

Donc trouvé: Hg 64.9%, Cl 11.68%.

Calculé pour $C_6H_{10}O_4Cl_2Hg_2$: Hg 64.8%. Cl 11.5%.

Le succinate mercurique du commerce fut bouilli avec de l'eau et du chlorure mercurique; il ne se dissolvait pas tout à fait. Filtré il y avait donc du chlorure mercurique en excès. Par le refroidissement il en cristallisa un sel en de très belles aiguilles, qui cependant contenaient un excès de mercure de 2%. Il contenait donc probablement un excès de chlorure mercurique que j'ai tâché d'éloigner en le traitant à l'éther; ce qui pourtant n'a pas réussi par ce que non seulement le succinate mercurique, mais aussi le sel double se dissolvent un peu dans ce liquide. Je n'ai pas obtenu cette combinaison à l'état pur.

Leide, Septembre 1906.

Labor. de Ch. Org. de l'Univ.

---

[1]) Le propionate mercurique lui-même fond selon Renard, Bullet. 47 à 110°.

L'action de l'acide azotique réel sur la triméthylène-uréine et sur l'hydro-uracil,

PAR *M.M.* A P. N. FRANCHIMONT et H. FRIEDMANN.

Ce travail a été entrepris afin de vérifier par de nouveaux exemples la règle trouvée il y a longtemps par l'un de nous, et concernant l'action de l'acide azotique réel sur les dérivés cycliques qui contiennent le groupe AzH placé entre le groupe CO et un résidu d'hydrocarbure saturé. Cette vérification était devenue nécessaire à cause d'une exception trouvée par M. DONK dans le glycocollanhydride; cette exception exigeait soit une modification de la règle ou tout autre explication satisfaisante. Comme on le verra les deux substances dont il s'agit ici se comportent selon la règle.

La triméthylène-uréine fut préparée d'une façon analogue à celle qu'ont indiquée M.M. FISCHER et KOCH [1]) c'est à dire en chauffant la triméthylènediamine avec le carbonate méthylique (au lieu d'éthylique). Son point de fusion fut trouvé à 262° C. au lieu de 260°.

L'uréine se dissout aisément dans l'acide azotique réel et si l'on verse après quelque temps cette solution dans l'eau froide il se sépare un corps blanc, cristallisé, qui filtré et lavé fut recristallisé par l'alcool, dans lequel il forme de belles aiguilles blanches.

L'analyse fit voir que c'est la dinitrotriméthylène-uréine.

---

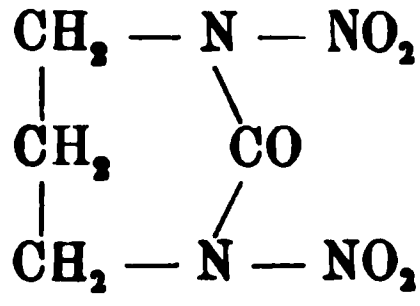
[1]) Ann. d. Ch. 232, p. 224.

0.1852 gr. donnèrent 0.1710 gr. CO_2 et 0.057 gr. H_2O.
0.1784 gr. donnèrent 45 c.c. d'Az à 18° 5 et 765 m.m.

Donc trouvé: C 25.1% H 3.4% Az 29.3%.
Calculé pour $C_4H_6O_5Az_4$: C 25.26% H 3.16% Az 29.47%.

Pour démontrer sa structure nous l'avons fait bouillir avec de l'eau, ce qui dégage de l'acide carbonique et produit la triméthylènedinitramine [1]) reconnue à son point de fusion et ses autres propriétés par exemple sa solubilité dans l'eau etc.

La dinitrotriméthylène-uréine a donc la formule



L'hydro-uracil (β lactylurée) fut préparé de la manière indiquée par H. Weidel et E. Roithner [2]) au moyen d'hypobromite et de succinamide.

Il se dissout dans l'acide azotique réel avec dégagement de chaleur et si l'on abandonne la solution pendant une heure à la température ordinaire, qu'on la refroidit ensuite et qu'on y ajoute de la glace, elle dépose un corps cristallisé qui est le dérivé nitré [3]). On peut aussi chauffer la solution dans l'acide azotique au bain-marie sans qu'une oxydation ait lieu, et même l'évaporer, toujours on obtient le même dérivé, mais pas toujours immédiatement à l'état pur. Après l'avoir filtré, lavé et séché dans le vide sur de la potasse, on peut le recristalliser par l'eau, mais il vaut mieux prendre l'alcool méthylique, ou de préférance l'éther acétique, par ce qu'il est décomposé par l'eau et aussi un

---

[1]) Ce Rec. VII p. 350.

[2]) Monatsh. 17, p. 174 (1896).

[3]) M. Tafel. Ber. d. D. ch. G. 33, p. 3385, qui ne s'est pas servi de l'acide azotique réel, dit qu'on peut faire bouillir longtemps une solution de l'hydro-uracil dans de l'acide azotique concentré, mais qu'on obtient l'hydrouracil inattaqué en diluant ensuite cette solution avec de l'eau.

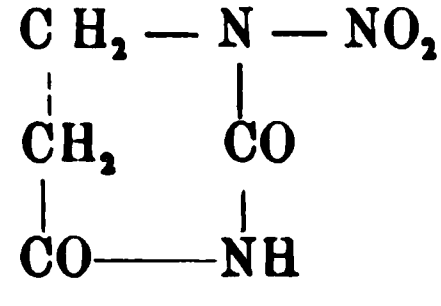
peu par l'alcool méthylique. Il forme de petits cristaux incolores, luisants, se décomposant entre 155° et 158°. Le composé ne se dissout que peu dans l'éther, la ligroïne, le benzène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Il a été recristallisé dans l'éther acétique, qui en dissout environ 5 pour cent à l'ébullition, et en dépose les deux tiers environ par le refroidissement.

L'analyse a donné les chiffres suivants:

0.1654 gr. donnèrent 0.1830 gr. CO_2 et 0.0466 gr. H_2O.
0.1758 gr. donnèrent 40.4 c.c. d'Az à 20° et 776 m.m.

Donc trouvé: C 30.17% H 3.13% Az 26.7%.
Calculé pour $C_4H_5O_4N_3$: C 20.18% H 3.14% Az 26.4%.

C'est donc le nitrohydro-uracil de la formule



ainsi qu'il suit de sa décomposition par l'eau bouillante, analogue à celle de la nitrohydantoïne.

Si l'on fait bouillir le composé nitré avec dix ou vingt fois son poids d'eau il se dégage de l'acide carbonique, une molécule par molécule. Trouvé 27.4% calculé 27.6%. En évaporant ensuite la solution aqueuse on obtient un corps incolore en magnifiques cristaux, très facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool chaud dont il se dépose par le refroidissement, fondant à 122° sans décomposition et donnant à l'analyse les chiffres suivants:

0.1666 gr. donnèrent 0.1662 gr. CO_2 et 0.078 gr. H_2O
0.1604 „ „ 44 c.c. d'Az à 20° et 768 m.m.
0.1554 „ „ 43 „ „ „ 17° et 754 m.m.

Donc trouvé: C 27.2% H 5.2% Az 31.7%.
Calculé pour $C_3H_7O_3Az_3$: C 27.06% H 5.2% Az 31.58%.

Ils ont donc la composition de la β-nitraminopropionamide. $NO_2 . NH . CH_2 . CH_2 . CO . NH_2$.

Nous en avons obtenu l'acide β-nitraminopropio-

nique $NO_2 . NH . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ en la chauffant avec une lessive de soude caustique d'environ 10 %, en proportion de deux molécules de soude sur une de l'amide, jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniaque cessât. Après refroidissement nous avons ajouté la quantité nécessaire d'acide sulfurique faible pour libérer l'acide nitraminopropionique. Par évaporation dans un dessiccateur il en cristallisa d'abord du sulfate de sodium qui fut séparé par filtration; au liquide filtré on a ajouté de l'alcool ce qui précipita une seconde quantité de sulfate. La solution alcoolique filtrée laissa par évaporation spontanée un liquide huileux qui finit par se cristalliser en de longues aiguilles facilement solubles dans l'éther et cristallisant à nouveau de cette solution. Le point de fusion fut trouvé à 73°.

Un dosage d'azote donna le chiffre suivant:

0.1868 gr. donnèrent 33.8 c.c. d'Az à 20° et 772 m.m.
Donc trouvé: 20.9 % d'Az.
Calculé pour $C_3H_6O_4Az_2$: 20.9 % d'Az.

On peut aussi épuiser la solution par l'éther, sécher cette solution par le sulfate de sodium fondu et l'évaporer.

Nous avons préparé encore le sel de barium en ajoutant à une solution aqueuse d'une molécule de l'acide une solution d'une molécule d'hydrate de barium ce qui fournit un précipité, qui lavé et séché à l'air contenait 47.3 % de Ba, car 0.248 gr. donnèrent 0.1998 gr. $BaSO_4$.

Le sel fut recristallisé par l'eau bouillante; alors il forme de jolis petits cristaux dont 0.2231 gr. fournirent 0.1810 gr. $BaSO_4$ c'est à dire 47.7 % de Ba; d'après ces dosages le sel contient une molécule d'eau qu'il ne perd pas dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique, et a donc la formule $C_3H_4O_4Az_2Ba + 1\,H_2O$ qui exige 47.7 % de Ba. Il est peu soluble dans l'eau froide et aussi dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool. Chauffé sur une lame de platine il déflagre.

On peut aussi l'obtenir directement de l'amide en faisant bouillir celle-ci avec de l'eau de baryte.

Une solution du sel barytique donne un précipité blanc avec l'azotate d'argent. Ce précipité ne se dissout que dans une très grande quantité d'eau bouillante, d'où il se cristallise en des aiguilles très fines. Ces aiguilles, qui ne fondent pas lorsqu'on les chauffe mais déflagrent contiennent deux atomes d'argent et pas d'eau.

0.1742 gr. ont donné 0.1434 AgCl.

Donc trouvé: Ag 61.9%.

Calculé pour $C_3H_4O_4Az_2Ag_2$: Ag 62%.

Elles sont donc le sel argentique de l'acide β-nitraminopropionique et l'acide β-nitraminopropionique se comporte par conséquent comme un acide bibasique, ainsi qu'on pouvait s'y attendre d'après les recherches de HANTZSCH et METCALF [1]) sur l'acide nitramino-acétique.

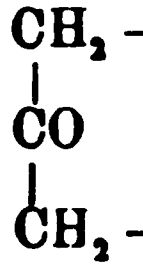
---

[1]) Ber. d. Ch. G. 29, p. 1680.

Sur quelques dérivés de la diamino-acétone (1. 3. diaminopropanone),

PAR *M.M.* A. P. N. FRANCHIMONT et H. FRIEDMANN.

Ayant besoin pour d'autres recherches de l'acétone-uréine



nous voulions préparer ce composé au moyen de la diamino-acétone, mais malheureusement nous n'avons pas encore réussi à l'obtenir quoique nous ayons varié nos tentatives de différentes manières.

L. RÜGHEIMER avait dit [1]) que l'éther chloroformique réagit avec la diaminoacétone en produisant un corps cristallisant, par l'alcool chaud, en écailles blanches et brillantes, qu'il présumait être ce dérivé de l'urée. Mais comme il n'en disait pas plus, semblait ne pas l'avoir analysé, n'indiquait pas même de point de fusion, ni les conditions dans lesquelles il l'avait obtenu, nous présumons qu'il a eu un tout autre corps entre les mains, ainsi qu'on le comprendra par ce qui suit.

Nous avons préparé la combinaison de l'acide chlorhydrique avec la diamino-acétone selon GEORG KALISCHER [2]).

Ce chlorhydrate contient une molécule et demie d'eau

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 25, p 1568.

[2]) Ber d. D. Ch. 28, p. 1519.

lorsqu'on le laisse se cristalliser d'une solution aqueuse, à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique, afin d'éviter qu'elle se colore, à la température ordinaire dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique. Si on le précipite par l'alcool de sa solution aqueuse il est anhydre, ainsi que lorsqu'il se cristallise d'une solution chaude dans l'acide acétique faible, par le refroidissement.

Des dosages d'acide chlorhydrique par l'azotate d'argent donnèrent pour le sel anhydre, précipité par l'alcool, 45.29 % car 0.4962 gr. donnèrent 0.8830 gr. AgCl, pour celui cristallisé dans l'acide acétique faible 45.33 % car 0.6632 gr. donnèrent 1.1810 gr. AgCl tandis que la théorie exige 45.34 %.

Le sel hydraté fournit 38.80 % ClH.

0.3438 gr. donnèrent 0.5242 gr. AgCl, théorie 38.83 %.

Il perd son eau de cristallisation dans un vase dessiccateur sur l'acide sulfurique d'abord rapidement puis lentement. 0.4284 gr. perdirent 0.0592 gr. H_2O; donc trouvé 13.8 %, calculé 14.36 %.

Acétone 1.3 diuréthane méthylique.

$C_7H_{12}O_5Az_2$.

Ce corps fut toujours obtenu dans l'action du chloroformiate méthylique sur le chlorhydrate de diamino-acétone en solution aqueuse, en présence d'alcali caustique, de carbonate et même d'acétate de sodium, non seulement en faisant réagir deux molécules du chloroformiate sur une du chlorhydrate, mais aussi en employant des quantités équimoléculaires.

Un mélange de carbonate de sodium anhydre et de chlorhydrate ne réagit pas avec le chloroformiate, même en le chauffant, mais dès qu'on y ajoute un peu d'eau (ou un mélange d'eau et d'alcool pour modérer la réaction) il s'échauffe spontanément de sorte qu'il faut refroidir, et

il dégage de l'acide carbonique. Si l'on n'a employé qu'une molécule de chlorhydrate par molécule de chloroformiate, le liquide ainsi que le précipité sont fortement colorés en brun, mais si l'on a employé deux molécules de chloroformiate le liquide n'est que coloré en jaune. On filtre et l'on dissout le précipité dans l'alcool chaud où se dépose par le refroidissement un corps incolore, cristallisé en belles aiguilles. On en obtient encore un peu en épuisant l'eau mère par l'éther mais le rendement laisse toujours à désirer. Après recristallisation il fond à 154° sans décomposition. Résultats de l'analyse.

0.1655 gr. donnèrent 0.2506 gr. CO_2 et 0.0884 gr. H_2O.
0.1874 gr. , 22.4 c.c. d'Az à 17° et 762 m.m.
0.1526 gr. , 18.2 c.c. d'Az à 18°5 et 764 m.m.

Donc trouvé : C 41.29%, H 5.93%, Az 13.8 et 13.9.
Calculé pour $C_7H_{12}O_5Az_2$: C 41.17%, H 5.88%, Az 13.7%.

C'est donc l'acétone 1.3.di-uréthane méthylique

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH . CO_2CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 - NH . CO_2 . CH_3. \end{array}$$

Si l'on chauffe l'uréthane, on observe un dégagement régulier de gaz entre 225° et 230° tandis que le liquide se colore de plus en plus; après refroidissement on obtint une masse noire dont la majeure partie se dissout dans l'alcool chaud et se dépose par le refroidissement en flocons bruns que nous ne sommes pas parvenus à purifier.

L'uréthane est soluble dans l'acide chlorhydrique fort et si l'on abandonne cette solution à l'air elle en cristallise intacte, ainsi que le point de fusion et un dosage d'azote le démontrèrent. Si l'on évapore la solution chlorhydrique au bain-marie le résidu a encore le point de fusion du corps intact. Si l'on chauffe la solution en tube scellé à 100° pendant une heure on obtient un liquide brun foncé, qui par évaporation donne une masse brune cristallisée, se dissolvant aisément dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Par

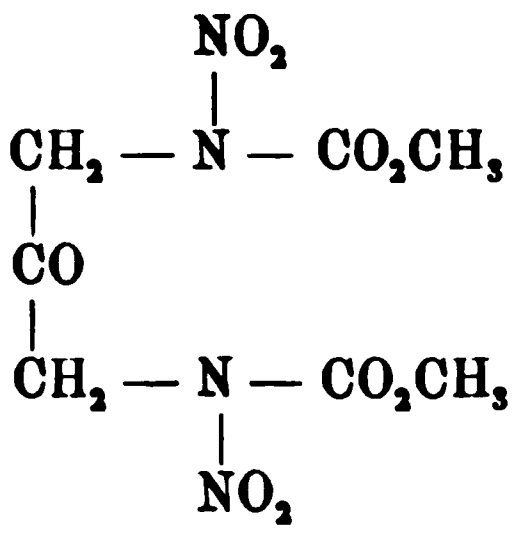
addition d'alcool à la solution aqueuse il en cristallise de longues aiguilles du chlorhydrate de diamino-acétone. Il est donc prouvé qu'elle se dédouble dans cette circonstance.

L'uréthane se dissout dans l'acide azotique réel et l'on peut impunément chauffer cette solution jusqu'à l'ébullition. Si on la verse dans l'eau il s'en sépare d'abord un liquide huileux qui cependant ne tarde pas à se cristalliser. Ce produit se dissout facilement dans l'alcool chaud, peu dans l'alcool froid et est presqu'insoluble dans l'eau. Il se dissout facilement dans l'éther chaud et se cristallise de cette solution en de longues aiguilles très fines se groupant en étoiles. Après recristallisation le point de fusion se fixa à 77° C.

L'analyse donna les résultats suivants:

0.1256 gr. donnèrent 0.1306 gr. CO_2 et 0.0376 gr. H_2O.
0.1726 gr. , 29 c.c. d'Az à 20° et 754 m.m.
Donc trouvé: C 28.35%, H 3.32%, Az 19.—%.
Calculé pour $C_7H_{10}O_9Az_4$: C 28.57%, H 3.4%, Az 19.—%.

C'est donc l'acétone 1.3.dinitro-uréthane méthylique



1.3.diacétamino-acétone $C_7H_{12}O_3Az_2$.

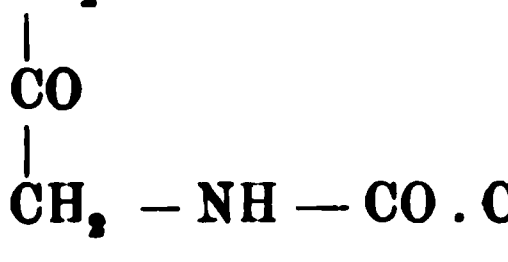
Pour obtenir ce composé le chlorhydrate de diamino-acétone fut mêlé à de l'acétate de sodium fondu et pulvérisé dans la proportion d'une molécule du premier corps sur deux du second; puis on y ajouta un grand excès d'anhydride acétique. Le mélange s'échauffa spontanément,

mais pour être sûr que la réaction soit terminée on le chauffa encore durant une heure, puis on filtra pour séparer le chlorure de sodium et l'on évapora au bain-marie jusqu'à ce qu'il commençât à se cristalliser. Les cristaux furent séparés et recristallisés par l'alcool. Le produit est incolore et se présente sous la forme de paillettes nacrées, fondant à 200°, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Résultats de l'analyse:

0.1844 gr. donnèrent 0 3286 gr. CO_2 et 0.1158 gr. H_2O.
0.1730 gr. . 24.6 c.c. d'Az à 19° et 764 m.m.
Donc trouvé: C 48.6%, H 6.9%, Az 16.4%.
Calculé pour $C_7H_{12}O_3Az_2$: C 48.8%, H 6.9%, Az 16.27%.

C'est donc



1. 3. diacétamino-acétone.

Nous continuons nos efforts pour obtenir l'acétone-uréine.

Sur quelques pipéridides,

PAR *M.M.* A. P. N. FRANCHIMONT, W. VAN RIJN et H. FRIEDMANN.

En 1896 [1]) j'ai publié quelques observations concernant l'action de l'acide azotique réel sur la pipéridine et quelques-uns de ses dérivés.

J'ai démontré que, quoique la pipéridine elle même ne soit pas attaquée [2]), on peut distinguer trois sortes de pipéridides 1° celles qui ne sont pas attaquées telles que l'oxalpipéridide [3]) et la trichloracétpipéridide [4]) (qui peut-être est attaquée à la longue); 2° celles qui sont attaquées immédiatement en donnant la nitropipéridine telles que la pipérylurée [5]) et la benzènesulfonpipéridide [6]); 3° celles qui sont oxydées, ou mieux déhydrogénées, et nitrées à la fois telles que la pipéryluréthane [7]) et la picrylpipéridide [8]).

Voulant continuer ce travail afin d'apprendre à mieux pénétrer les causes de cette conduite différente des pipéridides j'ai fait préparer déjà en 1899 par Mr. le Dr. W. VAN

---

[1]) Ce Rec. XV, p. 64.
[2]) Ce Rec. VIII, p. 299.
[3]) Ce Rec. XV, p. 67.
[4]) Ce Rec. XV, p. 71.
[5]) Ce Rec. VIII. p. 301.
[6]) Ce Rec. XV, p. 72.
[7]) Ce Rec. VIII, p. 300.
[8]) Ce Rec. XV, p. 74.

Rijn deux pipéridides homologues de l'oxalpipéridide à savoir: la malonpipéridide et la succinpipéridide qui n'ont pas encore été décrites; mais par le départ de ce chimiste le travail n'a pas été continué.

Plus tard j'ai préparé la sulfonpipéridide [1]) et j'ai trouvé qu'elle donne très facilement avec l'acide azotique réel la nitropipéridine.

Enfin dans le courant de cette année j'ai fait préparer par M. le Dr. H. Friedmann les pipéridides des acides ortho- et paranitrobenzoïques inconnues jusqu'ici, ainsi que celle de l'acide métanitrobenzoïque décrite par M. C. Schotten [2]).

Les trois dernières ne sont pas attaquées par l'acide azotique réel, tandis que la succinpipéridide donne la nitropipéridine.

Malonpipéridide. $C_{13}H_{22}O_2Az_2$.

Ce corps a été préparé en faisant bouillir un mélange d'une molécule de malonate éthylique et un peu plus que deux molécules de pipéridine pendant dix huit heures Puis on distilla l'excès de pipéridine et celle qui était restée intacte. Le résidu qui était coloré en brun fut dissout dans l'éther et décoloré par le noir animal. Après quelques semaines on obtint des cristaux, qui furent recristallisés par l'essence de pétrole. Ces cristaux avaient leur point de fusion à 57° C. ce qui ne changeait pas après trois recristallisations.

L'analyse élémentaire fournit les résultats suivants:

0.2146 gr. donnèrent 22.4 c.c. d'Az à 18° et 754 m.m.
0.2264 gr. , 0.5441 gr. CO_2 et 0.1856 gr. H_2O.
Donc trouve: C 65.54%, H 9.1 %, Az 11.92%.
Calculé pour $C_{13}H_{22}O_2Az_2$: C 65.54%, H 9.24%, Az 11.76%.

Ces cristaux sont donc bien la malonpipéridide cherchée.

---

[1]) Selon Töhl, Framm Ber. d. D. Ch. G. 27, p. 2012.
[2]) Ber. d. D. Ch. G. 21, p. 2245.

Succinpipéridide $C_{14}H_{24}O_2Az_2$.

Ce corps fut préparé par le chlorure de succinyle. A quatre molécules de pipéridine dissoute dans le double de son poids d'eau on ajouta, lentement, goutte à goutte une molécule de chlorure de succinyle ce qui dégageait beaucoup de chaleur, puis on abandonna le mélange pendant une nuit. Ensuite on satura le liquide de chlorure de sodium et on l'épuisa par l'éther. La solution éthérée fut distillée et le résidu placé dans le vide sur de l'acide sulfurique où il se cristallisa bientôt. Après deux recristallisations dans l'essence de pétrole le point de fusion fut trouvé à 70° C.

L'analyse élémentaire fournit les résultats suivants:

0.2292 gr. donnèrent 22.2 c.c. d'Az à 18° et 757 m.m.
0.1920 gr. , 0.4678 gr. CO_2 et 0.1636 gr. H_2O.
Donc trouvé: C 66.44%, H 9.46%, Az 11.14%.
Calculé pour $C_{14}H_{24}O_2Az_2$: C 66.66%, H 9.52%, Az 11.11%.

C'est donc la succinpipéridide, qui fut aussi obtenue en ajoutant une solution éthérée de chlorure de succinyle à une solution de pipéridine dans le même dissolvant en refroidissant. Le chlorhydrate de pipéridine qui se forma fut séparé par filtration, après avoir ajouté quelques gouttes d'eau. La solution contenant la pipéridide fut distillée et son résidu fut recristallisé dans l'essence de pétrole; il avait le même point de fusion.

Ce corps se dissout dans l'acide azotique réel avec un faible dégagement de chaleur. La solution commence après environ une heure à produire des vapeurs rouges, si on la verse alors sur un mélange de glace et de carbonate de sodium et qu'on neutralise l'acide exactement, une distillation à la vapeur d'eau fournit un corps huileux jaunâtre ayant une odeur particulière, qui fut reconnu être la nitro pipéridine.

Orthonitrobenzopipéridide. $C_{12}H_{14}O_3Az_2$.

L'acide orthonitrobenzoïque fut purifié selon M. Taverne [1]) en passant par l'éther méthylique, son point de fusion fut trouvé à 147° C. Il fut transformé en chlorure qu'on distilla dans le vide. Le chlorure fut ajouté à une solution aqueuse de pipéridine à laquelle on additionna de la potasse caustique. La réaction très vive fut modérée par refroidissement avec de l'eau. Il se sépara un corps huileux épais qu'on a dissout dans l'éther. Après l'évaporation de ce dissolvant il restait une huile, qui se cristallisait après quelque temps. Les cristaux, pressés entre des couches de papier buvard, furent dissous dans l'alcool dont ils cristallisent de nouveau; ce traitement fut répété jusqu'à ce que le point de fusion restât constant, il fut trouvé à 56° C. La pipéridide forme des cristaux tabulaires, quadrangulaires, d'un jaune pâle. Très solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène et le chloroforme, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'essence de pétrole.

L'analyse donna les résultats suivants:

0.1530 gr. donnèrent 16.6 c.c. d'Az à 21° et 758 m.m.
0.1600 gr. „ 0.3610 gr. CO_2 et 0.0862 gr. H_2O.
Trouvé: C 61.53%, H 5.98%, Az 12.25%.
Calculé pour $C_{12}H_{14}O_3Az_2$: C 61.53%, H 5.98%, Az 11.96%.

C'est donc l'orthonitrobenzopipéridide. Elle fut dissoute dans cinq fois son poids d'acide azotique réel, ce qui ne causa qu'un faible dégagement de chaleur. Après trois heures la solution fut versée avec précaution sur un mélange de glace et de carbonate de sodium, ce qui détermina la séparation d'un corps solide. Après neutralisation exacte la solution fut distillée à la vapeur d'eau mais il ne passa rien avec cette vapeur. Après le refroidissement on obtint un corps huileux, qu'on cristallisait par l'essence de pétrole; les cristaux furent reconnus être la pipéridide intacte.

---

[1]) Ce Rec. XVII, p. 100.

Paranitrobenzopipéridide.

Ce corps fut préparé avec le chlorure de l'acide paranitrobenzoïque pur recristallisé dans l'essence de pétrole. On y ajouta la pipéridine dissoute dans le double de son poids d'eau en agitant continuellement et en refroidissant avec de l'eau, puis on ajouta la quantité calculée de carbonate de sodium en agitant de nouveau. Après quelques heures de repos on filtra, on lava le précipité, d'abord à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique faible, enfin à l'eau et on l'exprima entre du papier buvard. On le dissolvait dans l'alcool chaud d'où il se sépara par le refroidissement en cristaux prismatiques faiblement jaunâtres, qui furent recristallisés jusqu'à ce que le point de fusion ne s'élévât plus; il fut trouvé à 120°.5 C.

Résultat de l'analyse élémentaire:

0.1746 gr. donnèrent 18.2 c.c. d'Az à 21° et 766 m.m.
0.1650 gr. „ 0.3730 gr. CO_2 et 0.0896 gr. H_2O.
Donc trouvé: C 61.6%, H 6.0%, Az 11.98%.
Calculé pour $C_{12}H_{14}O_3Az_2$: C 61.53%, H 5.98%, Az 11.96%.

La paranitrobenzopipéridide est très soluble dans l'alcool chaud, assez bien dans l'éther, insoluble dans l'eau. Elle donne de longs prismes bien formés. L'action de l'acide azotique réel, examiné de la façon décrite pour le dérivé ortho est nulle dans les mêmes conditions. On retrouve le corps intact.

Métanitrobenzopipéridide.

Cette pipéridide fut préparée selon les indications de M. C. Schotten l. c. et obtenue en beaux cristaux faiblement jaunâtres se fondant à 83° C.

Traitée de la même façon que ses deux isomères avec l'acide azotique réel, elle resta intacte [1]).

[1]) M. Schotten avait obtenu le même résultat mais avec l'acide nitrique fort et fumant l. c. p. 2246.

M. Schotten l. c. ayant avancé que la m. nitrobenzopipéridide cristallise avec de l'eau en quantités variables contenant jusqu'à 29.1 % d'eau c. à d. plus que 5 moléc. dépendant de la concentration et de la température, nous avons essayé d'obtenir aussi de telles combinaisons avec les deux isomères mais nous n'avons pas réussi; toutefois nous n'avons pas non plus obtenu les combinaisons de M. Schotten avec la m. nitrobenzopipéridide. Quand on fait bouillir l'o. nitrobenzopipéridide ou la combinaison m. avec de l'eau il ne s'en dissout que très peu et ce n'est que par l'évaporation spontanée à l'air de la solution qu'on obtient des cristaux, qui déjà après une compression rapide dans du papier buvard ne différaient que très peu du corps sec, dans leur point de fusion. Après les avoir placés dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique ils ne perdaient en poids que tout au plus 1.1 à 1.3 %; le dérivé ortho présentait alors le point de fusion du corps sec; le point de fusion du dérivé méta restait un peu plus bas. La p. nitrobenzopipéridide se sépara par le refroidissement de la solution bouillante sous forme de fines aiguilles très courtes dont le pt. de f. fut trouvé à 120° qui s'élévait à 120°.5 par le desséchement et une perte d'eau de 1.9 %.

Puisque la métanitrobenzopipéridide avait été l'objet d'un examen cristallographique de la part de M. Tenne [1]) j'ai prié M. le Dr. F. M. Jaeger d'examiner les deux isomères ce qu'il a bien voulu faire, ce dont je le remercie ouvertement. Voici ce qu'il m'a écrit sur son examen.

Orthonitrobenzopipéridide.

La substance cristallise d'une solution dans l'alcool, sous forme de cristaux très grands diaphanes, de couleur jaunâtre, et limités de plans bien développés et luisants. Ces cristaux montrent une plasticité assez considérable; souvent les

[1]) B. d. D. Ch. G. 21, p. 2245.

arêtes sont arrondies, et les mesures exactes sont alors impossibles. Mais il y a aussi beaucoup de cristaux très nets, qui ne possèdent aucune anomalie si ce n'est qu'ils sont souvent striés dans la zone de l'axe vertical.

La symétrie est tricliniique-pinacoïdale; les paramètres sont calculés à:

$$a : b : c = 1.3444 : 1 : 0.9672.$$

$A = 100° 11'$	$\alpha = 101° 34'$
$B = 92 \ 20\frac{1}{2}$	$\beta = 95 \ 59\frac{1}{3}$
$C = 71 \ 22\frac{1}{4}$	$\gamma = 70 \ 36$

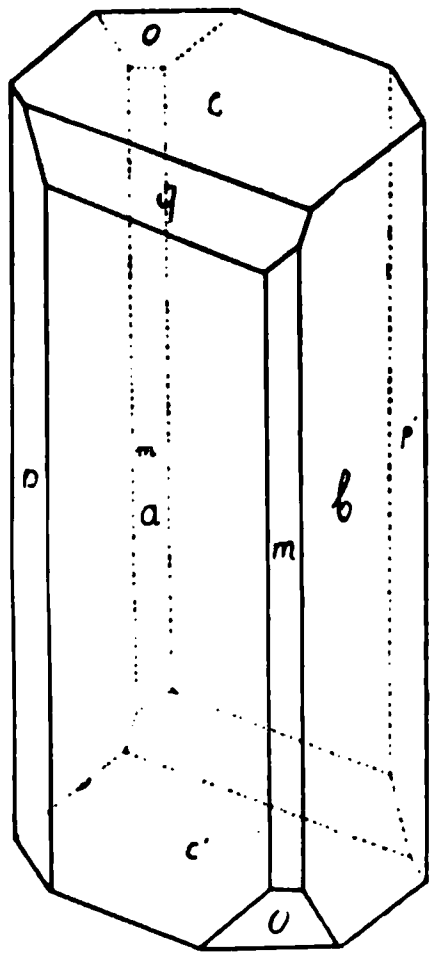


Fig. 1.
Orthonitrobenzopipéridide.

Les cristaux ont l'aspect de la figure 1; ils sont développés parallèlement à l'axe *c*. Les formes observées sont: $a = |100|$, très grand et luisant, un peu plus large que $b = |010|$, qui donne aussi de bons reflets; $c = |001|$, bien développé et très luisant; $o = |\bar{1}\bar{1}1|$, grand et donnant de bons reflets, mais aussi peu développé; $q = |\bar{1}01|$, très luisant, pas large; $s = |\bar{1}01|$, très étroit, souvent absent tout à fait; $m = |110|$, pas large, donnant des reflets roux; $p = |1\bar{1}0|$, un peu plus large, et bien luisant.

Les angles observés et calculés sont:

	Mesurés.	Calculés.
$a : b = (100) : (010) =$ *	108° 37′	—
$b : c = (010) : (001) =$ *	79 49	—
$c : a = (001) : (100) =$ *	87 $39\frac{1}{2}$	—
$c : q = (001) : (101) =$ *	35 55	—
$b : m = (010) : (110) =$ *	42 $11\frac{1}{2}$	—
$a : m = (100) : (110) =$	66 26	66° 26′
$a : p = (100) : (1\bar{1}0) =$	42 1	42 $0\frac{3}{4}$
$b : p = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}0) =$	29 22	29 $21\frac{3}{4}$

	Mesurés.		Calculés.	
$a:q = (100):(101) =$	51°	55′	51°	44½′
$c:o = (001):(\bar{1}\bar{1}1) =$	52	42	52	37½
$b:o = (0\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}1) =$	61	59½	62	18
$a:o = (\bar{1}00):(\bar{1}\bar{1}1) =$	72	59½	72	58
$a:s = (\bar{1}00):(101) =$	54	41	51	34
$s:c = (\bar{1}01):(001) =$	37	39½	37	46½

Plan de clivage parfait est |100|; de plus, bien parallèlement à |001|.

Sur *a* et *b* extinction inclinée aux arêtes limitrophes; sur des lamelles minces de |100|, on observe au bord du champ de vision une hyperbole, avec une dispersion des couleurs extrêmement grande, et $\varrho > v$.

Le poid spécifique des cristaux, à 15° C., fut déterminé à 1.345; alors le volume équivalent est: 173.97.

Paramètres topiques: $\chi : \psi : \omega = 7.0611 : 5.2564 : 5.0803.$

Paranitrobenzopipéridide.

La substance cristallise de l'acétate d'éthyle, sous forme de grands cristaux d'un jaune pâle. Ceux-ci sont aplatis suivant deux plans voisins de |110| et |120|. Ils sont très luisants et montrent des valeurs d'angles assez constantes pour des mesures exactes.

La symétrie est rhombique-bisphénoïdale. Les paramètres sont:

a : b : c = 1.1128 : 1 : 0.9620.

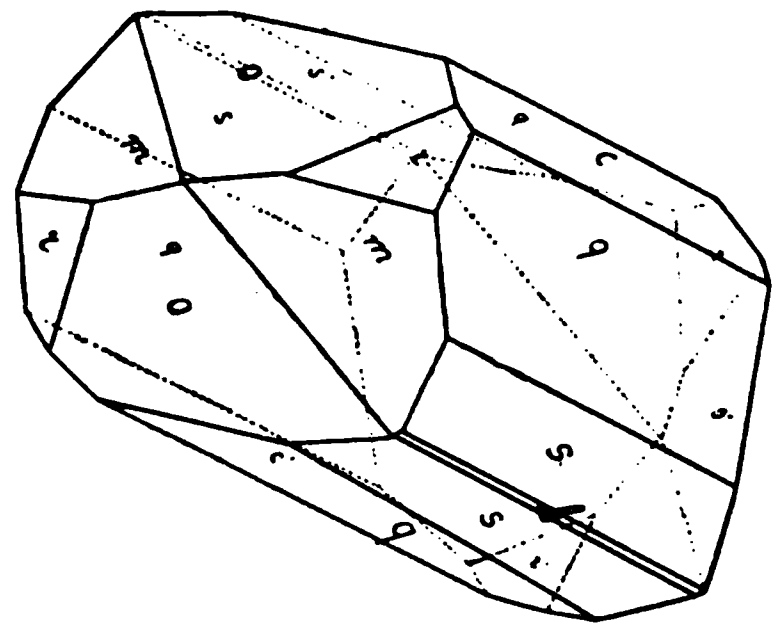


Fig 2.
Paranitrobenzopipéridide.

Formes observées: $q = |011|$, très large et bien luisant; $s = |021|$, un peu plus étroit, mais aussi bien luisant que q; $c = |001|$, étroit, mais donnant des reflets très nets; $b = |010|$ manque souvent n'est jamais plus que presque

invisible, et n'a que le seul plan (010); $m = |110|$ très luisant et bien développé; $o = |1\bar{1}1|$, pas très grand mais assez bien développé et donnant de bons reflets du signal; $r = |101|$, de grandeur moyenne et bien luisant.

L'aspect des cristaux est allongé parallèlement à l'axe *a*, et applati selon l'axe *c*.

Les angles mesurés et calculés sont:

	Mesurés.		Calculés.	
$c:r = (001):(101) =$ *	40°	50½′	—	
$c:q = (001):(001) =$ *	43	53½	—	
$o:m = (1\bar{1}1):(110) =$	116	10	116°	10′
$o:q = (1\bar{1}1):(0\bar{1}1) =$	31	55	31	55
$q:s = (011):(021) =$	18	36	18	38¾
$b:s = (010):(021) =$	27	30½	27	27¼
$o:r = (1\bar{1}1):(101) =$	36	1	36	2¾
$q:m = (0\bar{1}1):(110) =$	58	51	58	57⅛
$m:r = (1\bar{1}0):(10\bar{1}) =$	64	5	64	5
$r:q = (101):(0\bar{1}1) =$	56	57	56	57⅝
$c:o = (001):(\bar{1}11) =$	52	16½	52	17½
$o:m = (1\bar{1}1):(1\bar{1}0) =$	37	49½	37	42½
$c:m = (001):(1\bar{1}0) =$	90	6	90	0
$b:o = (010):(1\bar{1}1) =$	126	3	126	2¾

Donc les angles mesurés et calculés s'accordent très bien entre eux.

Un clivage distinct a lieu parallèlement à *o* et à *m*; mais ni l'un ni l'autre ne sont assez prononcés.

Dans la zone de l'axe *a*, l'orientation des sections principales optiques, est normale à l'axe de cette zone.

Le plan des axes optiques est $|100|$; l'orientation de la bissectrice aiguë, et la dispersion ne pouvaient être observés. Le densité des cristaux à 15° C, fut déterminée à 1.310; alors le volume équivalent est: 179.39. Les paramètres topiques sont calculés à:

$$\chi : \psi : \omega = 6.1351 : 5.5131 : 5.3037.$$

L'analogie dans la structure moléculaire des trois dérivés isomères, étudiés ici, est très évidente.

Le poids spécifique du dérivé-méta, mesuré par M. le professeur Tenne, fut déterminé à 15° C; la valeur trouvée est de 1.330. Alors le volume équivalent est: 176.69, et les paramètres du réseau cristallin sont calculés à:

$$\chi : \psi : \omega = 4.9191 : 6.1697 : 5.8261.$$

Quoique la symétrie des cristaux diffère assez considérablement, il y a cependant une analogie morphotropique des réseaux cristallins, qui se manifeste, quand on compare les dérivés ortho-, et para- entr' eux, et puis avec le dérivé méta-, qui diffère bien plus des deux dérivés mentionnés:

Ortho-D.: a : b : c = 1.3444 : 1 : 0.9672 $\beta = 95°59\frac{1}{3}$
Para-D.: a : b : c = 1.1128 : 1 : 0.9620 $\beta = 90°$
Méta-D.: a : b : c = 0.7973 : 1 : 0.9443 $\beta = 92°9\frac{1}{4}$.

Or il est à remarquer, que la proportion $b : c$ ne varie presque pas, tandis que celle de $a : b$ diminue continuellement, la différence de ces proportions chez les dérivés ortho et para étant environ trois quarts de celle chez les dérivés para et méta (0.2316 et 0.3155 rel.); de plus, l'angle β a des valeurs oscillant autour de 90°. Chez le dérivé triclinique, l'angle B, qui joue le même rôle que β chez le dérivé monoclinique, est de 92° 20 $\frac{1}{2}'$. Alors l'inclinaison des deux sections principales |100| et |001| des deux réseaux cristallins, est identique chez les deux dérivés.

Les volumes spécifiques à l'état solide sont les plus grands chez les dérivés de la plus basse symétrie: de plus, les différences sont égales:

	Volume spéc.	
Ortho	173.97	Diff. 2.73.
Méta	176.70	Diff. 270
Para	179.40	

Le dérivé para possède la plus grande symétrie, le dérivé ortho la moindre.

Dinitrobenzopipéridides.

Pour compléter un peu plus ce travail nous avons encore préparé les pipéridides des acides dinitrobenzoïque 1. 2. 4 et 1. 3. 5. afin de les soumettre à l'action de l'acide azotique réel à la température ordinaire.

Les acides furent transformés en chlorures au moyen du pentachlorure de phosphore; l'oxychlorure de phosphore fut enlevé par distillation sous pression réduite, et le résidu recristallisé. Le chlorure de l'acide 1. 2. 4 avait le point de fusion 46° qui s'accorde avec celui qui a été trouvé par M.M. Cohen et Armes [1]). Un dosage de chlore fournit 15.2 % au lieu de 15.4 % de Cl. Le chlorure de l'acide 1. 3. 5 recristallisé dans l'éther avait le point de fusion de 67°. C'est aussi celui que M.M. Cohen et Armes [2]) indiquent. Mais comme M.M. L. Berend et F. Heymann [3]) indiquent 74° pour le chlorure distillé dans le vide et recristallisé, nous l'avons traité aussi de cette façon sans réussir cependant à faire monter le point de fusion jusqu'à 74°. Un dosage de chlore fournit 15.3 % au lieu de 15.4 % le corps est donc assez pur.

Sur ces chlorures dissous dans le benzène nous avons fait réagir la pipéridine, également dissoute dans le benzène. Les pipéridides formées restent dissoutes dans le benzène. On peut les précipiter de cette solution par l'addition d'essence de pétrole puis recristalliser dans l'alcool.

Celle de l'acide 1. 2. 4 donc la 2. 4 dinitrobenzopipéridide se présente alors sous forme de très fines et très longues aiguilles faiblement colorées en jaune. Le point de fusion se trouve à 159°.

L'analyse a fourni les résultats suivants:

---

[1]) J. Chem. Soc. 89, p. 1480.

[2]) l. c. p. 1481.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. 65, p. 291, (1902).

0.1706 gr. donnèrent 22 c.c. d'Az à 15° et 763 m.m.
0.1688 gr. „ 0.3187 gr. CO_2 et 0.0698 gr. H_2O.
Donc trouvé: C 51.49%, H 4.59%, Az 15.18%.
Calculé pour $C_{12}H_{13}O_5Az_3$: C 51.61%, H 4.65%, Az 15.05%.

Celle de l'acide 1.3.5. donc la 3.5 dinitrobenzopipéridide forme de petites écailles brillantes dont le point de fusion se trouve à 147°.

L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants:

0.1880 gr. donnèrent 24.4 c.c. d'Az à 15° et 761 m.m.
0.1998 gr. „ 0.3770 gr. CO_2 et 0.0794 gr. H_2O.
Donc trouvé: C 51.46%, H 4.41%, Az 15.15%.
Calculé pour $C_{12}H_{13}O_5Az_3$: C 51.61%, H 4.65%, Az 15.05%.

Il est à remarquer que le point de fusion de cette pipéridide est plus bas que celui de son isomère tandis que pour l'acide et le chlorure l'inverse a lieu. Ces deux pipéridides ne sont pas attaquées par l'acide azotique réel à la température ordinaire. Après vingt quatre heures on les retrouve intactes en versant la solution dans l'eau froide.

En résumé: les pipéridides des acides nitrobenzoïques et des acides dinitrobenzoïques 1.2.4 et 1.3.5 appartiennent à la classe des pipéridides qui ne sont pas attaquées par l'acide azotique réel à la température ordinaire; celles de l'acide succinique et de l'acide sulfurique à la classe qui fournissent la nitropipéridine.

Sur le polymorphisme du bichromate de rubidium,

PAR *M.* W. STORTENBEKER.

Les curieuses propriétés de ce sel ont été mises au jour par M. WYROUBOFF [1]).

Le bichromate de rubidium se trouve dans le commerce sous forme d'une poudre cristalline orangée, peu soluble à froid, mais dont la solubilité augmente rapidement à partir de 35°. M. WYROUBOFF a donc tâché d'en préparer des cristaux bien développés, par une cristallisation à la température constante de 35° environ. Alors il a observé que: „dans un même cristallisoir, et quelle que soit la température de la cristallisation, il y a, en nombre à peu près égal, deux formes distinctes: des cristaux d'un beau rouge — ils sont tricliniques et semblables au sel potassique — et des cristaux rouge orangé — ils sont monocliniques et semblables au sel d'ammoniaque (1881).

Pourtant des mesures plus exactes lui démontrèrent (1890) que la ressemblance des cristaux tricliniques avec ceux du bichromate de potassium ne va pas jusqu'à l'isomorphisme; il y a des différences angulaires notables et les propriétés optiques ne sont pas les mêmes. Mais en les chauffant jusqu'à 300° — tant ceux de la forme triclinique, que ceux de la forme monoclinique — ils se transforment en une troisième

---

[1]) Bull. Soc. Min. de France **4**, 120 (1881); **13**, 302 (1890). Bull. Soc. Chim. (3) **25**, 105 (1901).

espèce, dont les propriétés optiques sont bien celles du bichromate de potassium.

En somme on a donc:

1°. Une forme monoclinique, probablement isomorphe avec le bichromate d'ammonium. (Voir plus loin),

2°. Une forme triclinique,

3°. Une forme triclinique, qui n'est stable qu'au dessus de 300°, et probablement isomorphe avec le bichromate de potassium.

Dans un mémoire: „Sur les solutions" (1901) M. Wyrouboff revient sur la stabilité des deux premières formes. Il en a déterminé la solubilité et trouvé:

Température	Triclinique p. 100 d'eau.	Monoclinique p. 100 d'eau.
14°	4.40	4.45
26°	7.91	8.00
43°	16.57	16.52

Puis il dit: „si l'on met en contact les cristaux de l'une des formes avec la solution saturée de l'autre, ils y restent indéfiniment sans présenter le moindre indice de transformation, quelle que soit la température à laquelle on opère.... On voit ainsi que l'équilibre entre une phase liquide et deux phases solides différentes peut s'établir à des températures très variables. Le même fait se représentera certainement chaque fois que les deux formes sont très voisines par l'ensemble de leurs propriétés physiques et spécialement par leur solubilité."

Le désaccord de cette énonciation avec la règle des phases étant évident, je me suis demandé si les faits cités n'admettraient pas une autre explication. J'ai cru d'abord qu'il y avait des complications, mais cette idée a dû être abandonnée. Pourtant le résultat de mes expériences n'est pas tout à fait celui de M. Wyrouboff; en premier lieu il me semble conforme à la règle des phases, comme tant d'autres. Quand on y regarde de près, nos conclusions diffèrent cependant plutôt dans la forme, que dans le fond.

D'abord quelques mots sur les cristaux monocliniques du bichromate.

Dans le mémoire de 1881 M. Wyrouboff a fixé l'attention sur la ressemblance de ces cristaux avec ceux du bichromate d'ammonium. Il trouve pour les paramètres (transmis dans la notation actuelle) du:

$Rb_2Cr_2O_7$ $a:b:c = 1:1.6778:0.5684$; $\beta = 87°8'$.

Pour les comparer à ceux du:

$(NH_4)_2Cr_2O_7$ $a:b:c = 1.0271:1:1.7665$: $\beta = 86°18'$,

dans l'orientation de M. Rammelsberg, il faut échanger a et c, diviser b par 3, donc:

$Rb_2Cr_2O_7$ $a:b:c = 0.5684:0.5593:1.$

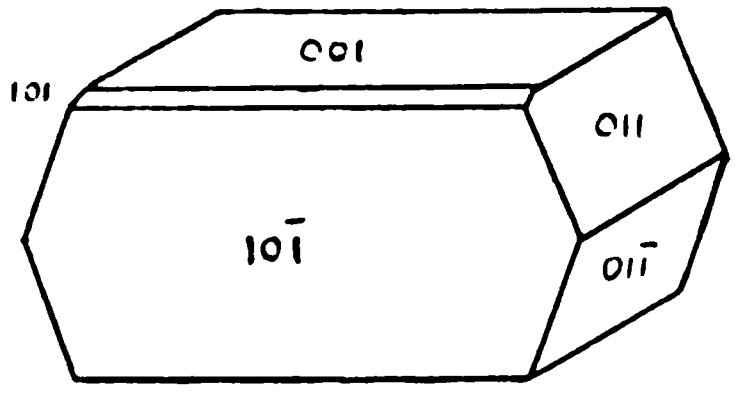
ou $a:b:c = 1.0163:1:1.788$; $\beta = 87°8'$.

Les cristaux du bichromate de rubidium sont représentés dans les fig. 3 et 4 du mémoire cité; ceux de la fig. 3 étant obtenus à une température plus élevée (55°).

Je les ai préparés en faisant cristalliser entre 35° et 40°; et j'obtins d'assez beaux individus, quelquefois isolés, mais souvent mélangés ou même accouplés à ceux de la forme triclinique. Remarquons en passant qu'on peut les séparer à la main, car ils se distinguent suffisamment entre eux, tant par la forme cristalline, que par la couleur.

Mes cristaux appartenaient tous au même type, celui d'un prisme hexagonal oblique (voir la figure), pour les éléments desquels j'ai trouvé:

$$a:b:c = 1.015:1:1.8085 \quad \beta = 86°36'.$$



Angles.	Calculés.	Mesurés
001 : $\bar{1}$01		63° 18′
001 : 101		58° 8′
001 : 0$\bar{1}$1		61° 1′
10$\bar{1}$: 01$\bar{1}$	77° 25′	77° 18′
10$\bar{1}$: 011	102° 35′	102° 41′

Au premier abord on croirait les retrouver dans la fig. 4 de M. Wyrouboff (voir plus haut,) mais la ressemblance n'est qu'apparente, comme ce savant a bien voulu me le

faire observer; car dans ceux-ci la face h^1 prédominait (**001** dans mon orientation), sous forme d'un hexagone avec des angles plans d'environ 135° et 90° (comme on en trouve parfois chez le bichromate d'ammonium), tandis que les miens étaient tous aplatis suivant $10\bar{1}$, dont les angles plans sont $\pm$ 12(.° (116° et 127°).

Cela n'empêche naturellement pas, que ces deux formes du bichromate de rubidium monoclinique puissent appartenir à la même forme primitive.

Revenons maintenant à la question principale.

Après avoir préparé une quantité suffisante des deux modifications, j'en ai déterminé la solubilité. Or dans le cas qui nous occupe, cette opération présente quelques difficultés. Pour déterminer les petites différences de solubilité dont il s'agit ici, il semble de rigueur d'agiter longtemps et énergiquement la solution avec les cristaux, ce qui fait accroître le danger d'une transformation des cristaux dans une forme plus stable.

Heureusement ces petites différences de solubilité ont amené de petites vitesses de transformation. Toutefois j'ai opéré autant que possible par comparaison directe.

Mon bichromate provenait de M. Merck; je l'ai recristallisé deux fois. Du sel purifié j'ai converti un échantillon dans le chloroplatinate, puis partagé ce dernier en plusieurs portions au moyen de l'eau bouillante. Le spectroscope n'indiqua pas la présence du potassium ou du caesium dans la première ou la dernière de ces portions. Un autre échantillon fut séché à 150° et soumis à l'analyse; il donna:

	Calculé.	Trouvé.
Rb_2O (comme Rb_2SO_4)	48.30 %	48.25 %
CrO_3 (méthode iodométrique)	51.70 %	51.81 %

Ce sel, qui était par conséquent très pur, m'a servi à préparer les solutions, dans lesquelles j'introduisis les cristaux obtenus d'avance. Afin de les employer économiquement, j'ai saturé à peu près les solutions pour la température de l'expérience.

Prenons comme exemple une expérience à 30°. J'introduisis dans trois flacons égaux, contenant une solution presque saturée, respectivement la même quantité de cristaux monocliniques, tricliniques et, en outre, de sel fin obtenu à la température ordinaire. Après les avoir agités pendant quelques heures, j'en pris [1]) des échantillons, qui furent pesés, évaporés à sec, puis desséchés complètement à 150° et pesés de nouveau.

Voici les résultats; exprimés en parties de sel sur 100 parties de la solution:

Phase solide.	Après 1½ heures.	Après 5 heures.	Après 10 heures.
Forme monoclinique	8.99	9.04	9.08
„ triclinique	8.68	8.69	8.70
Cristaux fins	—	9.17	9.13

J'en tire les conclusions suivantes.

1. L'équilibre est atteint assez rapidement. Les variations dans les dernières heures sont insignifiantes.

2. Les cristaux monocliniques sont plus solubles que les tricliniques.

3. Les cristaux fins sont les plus solubles entre tous, quoique la différence avec les monocliniques soit minime.

On pourrait l'attribuer à la plus grande solubilité des petits cristaux, en comparaison avec les grands (selon M. Ostwald); mais alors ils doivent avoir la forme monoclinique, car autrement la différence serait trop considérable. En tant qu'on

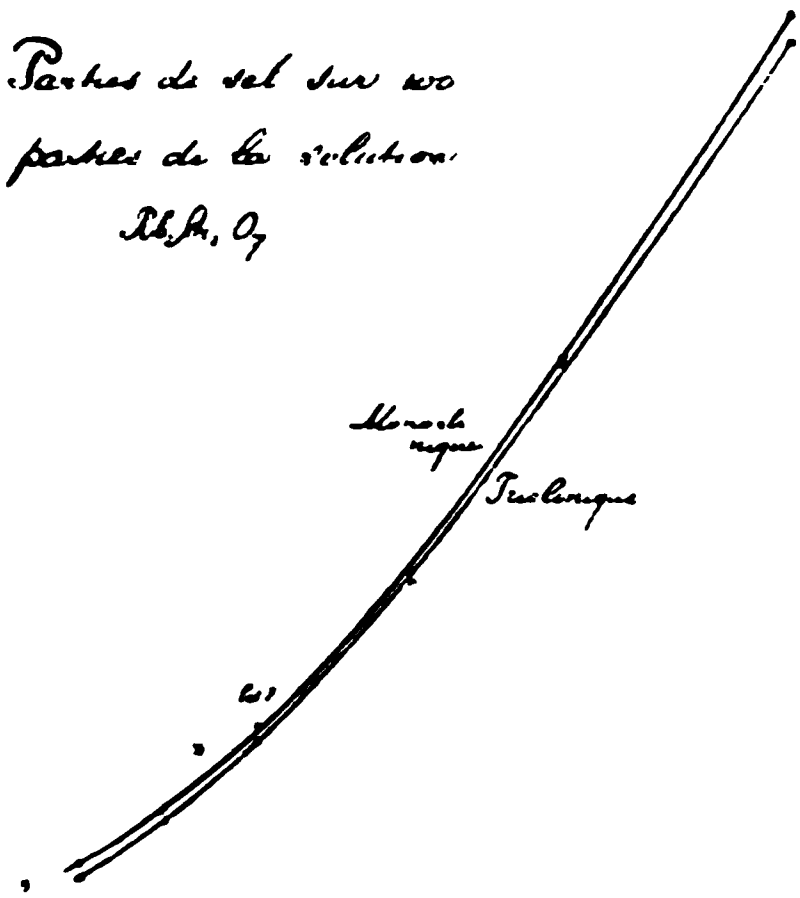
---

[1]) Au-dessous de 35° on peut puiser les échantillons moyennant une pipette ordinaire, préalablement chauffée; au-dessus de cette température la solution est enclin à se solidifier, on prendra donc la pipette de M. Landolt.

pût les reconnaître sous le microscope, ils y appartenaient en effet.

4. A la température de l'expérience la vitesse de transformation est insignifiante.

J'ai déterminé en outre la solubilité de 18° à 65°:



Température.	Parties de sel sur 100 parties de la solution.	
	Forme monoclinique.	Forme triclinique.
18°	5.37, 5.46 } 5.42	4.92, 5.00 } 4.96
24°	6.94	6.55
30°	9.08	8.70
40°	13.22	12.90
50°	18.94	18.77
65°	28.1	27 3

Dans la figure on trouve aussi les chiffres déjà cités de M. Wyrouboff et celui qui a été obtenu par M.M. Schreinemakers et Filippo [1]) dans leur étude sur les chromates de rubidium. Tous ces chiffres sont un peu plus élevés que les miens, peut-être parce que j'ai atteint toutes les températures en montant.

— — — — — — — — — — — — —

Il semble donc qu'aux températures examinées, la forme monoclinique est la plus soluble et par conséquent la forme triclinique la plus stable, ensuite que la différence atteint son minimum à 50° environ. En passant sous silence la troisième forme, qui n'existe qu'à des températures plus

[1]) Chemisch Weekblad, 1906, N°. 11.

élevées, on peut conclure que probablement les deux modifications du bichromate de rubidium sont monotropiques dans la nomenclature de M. LEHMANN; mais que les petites différences dans la stabilité, ralentissent les transformations.

Il y en a pourtant. M. WYROUBOFF a mis en contact l'une des formes avec la solution saturée de l'autre, et il n'a pas observé la moindre trace de transformation. J'y ai mis les deux formes à la fois, et alors j'ai vu la forme monoclinique peu à peu se désagréger et disparaître, tandis que l'autre subsistait. Au premier abord cette observation semble contraire à une autre que j'ai faite, savoir qu'en préparant pendant quelque temps les cristaux de la manière décrite, la récolte en cristaux monosymétriques est toujours la plus grande des deux. Mais ces cristallisations s'accomplissent dans un temps assez restreint, un jour au plus. Or le fait est connu, et M. OSTWALD l'a même élevé en principe, que dans ce cas ce n'est pas en général la forme la plus stable qui paraît la première, mais une des formes instables.

Il me semble donc que le temps entre pour une grande partie dans l'explication de l'énigme. A la longue c'est la forme triclinique qui l'emporte. Mais une cristallisation rapide donne tantôt l'une, tantôt l'autre forme, souvent aussi un mélange.

A basse température on obtient souvent de petits cristaux monocliniques, qui ont la facies rectangulaire et l'extinction parallèle du bichromate d'ammonium (voir pag. 243); par une évaporation lente ils peuvent même s'accroître et forment alors des plaques minces jaune orangé. Je les ai considérés d'abord comme une modification à part, plus stable à la température ordinaire que les autres, et ayant une certaine tendance à ne former que de petits cristaux. En un mot ce serait le bichromate du commerce. Au premier abord les expériences de solubilité semblent corroborer cette opinion; lorsqu'on agite à 18° des cristaux monocliniques ou tricliniques bien développés avec la solution non satu-

rée, il se sépare rapidement un précipité cristallin ayant toutes les allures d'une modification plus stable du bichromate. Pourtant la valeur qu'on trouve pour la solubilité des cristaux mono- et tricliniques à 18° n'est pas la même (voir le tableau) comme elle devrait l'être, s'ils se transformaient ainsi et l'examen microscopique démontre que la poudre cristalline ne l'est non plus. On la trouve en effet tantôt monoclinique à forme rectangulaire, tantôt triclinique. L'hypothèse d'une nouvelle modification est donc insoutenable.

Séparés de l'eau-mère et desséchés les cristaux sont encore moins enclins à la transformation, que ceux qui se trouvent au sein de leur solution. Ceux-là se conservent en effet très longtemps. Il faudra pourtant admettre qu'à la fin ils se transformeront. Car, comme M. Ostwald l'a démontré récemment [1]), avec ou sans solution, la transformation doit être la même. Ce n'est que la vitesse qui soit beaucoup plus grande dans le premier cas; ou autrement dit: le dissolvant n'agit que comme catalyseur. Dans cet ordre d'idées il est remarquable, que les plaques minces de la forme monoclinique obtenues dans l'exsiccateur, étaient très instables: ils se fendillaient et craquaient, rien qu'en les portant sur la main.

---

[1]) Lehrbuch d. allg. Ch. 2, (3) p. 118.

Notes sur les sels thalleux,

PAR *M.* W. STORTENBEKER.

---

1. *Dimorphisme de l'hydrosulfate* $TlHSO_4$.

Dans une publication antérieure [1]) j'ai décrit deux modifications de l'hydrosulfate thalleux; l'une, qu'on obtient ordinairement, en plaques carrées, l'autre en aiguilles prismatiques. C'est sur la dernière que je veux fixer l'attention, avant tout parce qu'elle se prépare d'une manière curieuse.

Les aiguilles apparaîtront régulièrement dans l'espace d'un ou deux jours, quand on écrase un cristal de la première forme au milieu de sa solution saturée. Une des aiguilles, transférée dans une autre quantité de la solution, y provoque à son tour une cristallisation d'aiguilles, ressemblant fort à celle de la prétendue seconde forme du bisulfate de potassium, dont la composition s'est montrée égale à $K_2SO_4 . 6\,KHSO_4$ [2]).

Je me suis donc demandé en second lieu, s'il n'y avait pas erreur, et si la composition de l'hydrosulfate thalleux en aiguilles ne devait pas être représenteé par $Tl_2SO_4 . 6\,TlHSO_4$. Mais il n'en est rien. Je l'ai analysé de la même manière que le sel de potassium indiqué, c. à d. en tenant compte de l'eau-mère incluse, et j'ai trouvé:

---

[1]) Ce Recueil 21, 90 (1902).

[2]) Ibid. 21, 402 (1902).

	Composit. du sel.	Correct. à apporter.	Valeur corrigée.
Tl_2SO_4	1241.4 mgr.	— 16.4 mgr.	1225 mgr. = 2.43 mol.
H_2SO_4	276.2 „	— 42.4 „	233.8 „ = 2.39 „
H_2O	32.3 „	— 32.3 „	

Les aiguilles ont donc bien la composition:

$$Tl_2SO_4 . H_2SO_4 \quad \text{ou} \quad TlHSO_4.$$

Vu les circonstances, dans lesquelles elles se forment, on serait enclin à les croire plus stables que les autres. Toutefois la différence ne saurait être grande.

---

2. *Préparation de l'hyposulfate (dithionate).*

L'hyposulfate thalleux $Tl_2S_2O_6$, dont il a été déjà question [1]) et sur lequel j'espère revenir, se prépare ordinairement par double décomposition entre l'hyposulfate de baryum $BaS_2O_6 . 2H_2O$ et le sulfate thalleux. Or cette méthode présente quelques difficultés.

Les hyposulfates de thallium et de baryum forment des cristaux mixtes anhydres [2]). Le fait est curieux, qu'un sel de thallium soit isomorphe avec un sel de baryum; mais, à mon avis, il est comparable à cet autre fait, que les sels thalleux ont tant de propriétés en commun avec les sels alcalins, la forme cristalline y comprise, tandis qu'ils semblent appartenir à un tout autre groupe par l'insolubilité de leurs sels haloïdes.

Le sel mixte $(Ba . Tl_2)S_2O_6$, ainsi que le composé analogue de strontium, se présente sous forme de losanges pseudohexagonales, comme ceux de la série intermédiaire $(K . Tl)_2S_2O_6$ [2]) [1]). En voici des analyses:

---

[1]) Ce Recueil 24, 59 (1905).

[2]) Fock; Zeitschr. f. Krist. 6, 162 (1882).

	Composition en poids.	Composition en molécules.
SrS_2O_6	93.0%	85.4%
$Tl_2S_2O_6$	6.9 „	14.6 „
	99.9 „	
BaS_2O_6	92.0%	86.4%
$Tl_2S_2O_6$	7.6 „	13.6 „
	99.6 „	

Ces derniers cristaux provenaient d'une solution d'hyposulfate thalleux, qui n'était pas tout à fait exempte de baryte, après la séparation de la majeure partie du composé thalleux. Les cristaux mixtes sont moins solubles que le $Tl_2S_2O_6$ pur, de sorte que la baryte se dépose presque en totalité sous cette forme, qu'une petite quantité de baryte est capable de les faire apparaître, et que leur eau-mère évaporée donne souvent une nouvelle cristallisation de $Tl_2S_2O_6$.

D'autre part il y a un composé de la formule: $Tl_2SO_4 . 3\,Tl_2S_2O_6$, qui a été décrit par M. Wyroubоff [1]). Ce sont des cristaux tricliniques à contour hexagonal, qu'on peut assez facilement distinguer de ceux de l'hyposulfate pur, bien que la grandeur relative des faces, et par conséquent l'aspect de ces derniers cristaux, soit très variable.

Au même titre que les cristaux mixtes indiqués plus haut, ce composé peut entraver la cristallisation de l'hyposulfate, car il semble être également moins soluble que l'hyposulfate pur, et se trouve en équilibre avec une solution très pauvre en sulfate. J'ai trouvé en effet pour la solution coëxistante:

$$1.0\,(0.8 \text{ et } 1.2)\ Tl_2SO_4,\ 99\ Tl_2S_2O_6.$$

Afin d'obtenir des cristaux purs, il est donc nécessaire d'éviter aussi bien l'excès de baryte, que du sulfate thalleux. Et cela n'est pas facile; probablement à cause du phénomène, qu'on a observé en premier lieu dans l'essai

---

[1]) Bull. Soc. Min. de France 7, 139 (1884).

volumétrique de l'argent, et que l'on nomme celui du „précipité réciproque". Toutefois l'excès de sulfate n'est pas aussi embarrassant que celui de baryte, d'abord parce que les faits cités prouvent qu'un tel mélange se sépare aisément par une cristallisation fractionnée, et puis parce que la composition peut en être évaluée d'une manière simple (la calcination).

Je conseille donc de préparer l'hyposulfate par double décomposition entre quantités calculées de sels parfaitement purs; ou bien d'ajouter le sulfate thalleux en léger excès, c. à d. jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de ce corps ne donne plus de précipité dans la solution filtrée. Puis l'on fait cristalliser et l'on soumet le produit à une recristallisation fractionnée, jusqu'à ce qu'il soit exempt de sulfate.

Analyse de l'hyposulfate obtenu:

	Calculé.	Trouvé.
Tl (comme TlI)	35.91	35.90
Perte en SO_2	11.27	11.25

---

3. *Séparation des sels thalleux d'un mélange.*

Voici une méthode simple et économique à cet effet. Le thallium peut-être séparé de la plupart des autres métaux à l'état de chlorure ou d'iodure. On précipite donc la solution filtrée par l'acide chlorhydrique, puis on lave le chlorure thalleux à l'eau. Le filtrat et aussi les eaux de lavage, contiennent encore un peu de thallium, qu'on obtient en y ajoutant de l'iodure de potassium. L'iodure thalleux s'étant déposé, on le recueille et le lave avec une solution étendue d'iodure de potassium, ensuite avec de l'alcool à 75 %.

On évalue le poids du mélange de TlCl et de TlI, après l'avoir séché, et on le décompose par un poids égal d'acide sulfurique, mélangé à un peu d'eau. L'attaque se fait dans

une capsule en porcelaine sur le bain de sable. Une calcination prolongée chassera alors complètement les corps volatils étrangers, tandis qu'il reste du $TlHSO_4$ fondu. Après refroidissement on dissout celui-ci dans une quantité suffisante d'eau bouillante (environ dix parties pour une de chlorure + iodure); et l'on fait cristalliser. La solution peut encore contenir du plomb et de l'argent; on les précipitera donc avant la cristallisation par l'hydrogène sulfuré, s'il y a lieu.

De cette manière on obtiendra régulièrement une belle cristallisation de sulfate neutre Tl_2SO_4, qu'il faut laver à l'eau pour la débarrasser d'acide, puis recristalliser. Lorsque l'acide sulfurique s'accumule dans les eaux-mères, il convient de les évaporer à sec et d'en chasser l'acide par une nouvelle calcination.

La Haye, Janvier 1907.

Sur les transpositions atomiques intramoléculaires,

PAR *M.* P. J. MONTAGNE.

(*Septième Mémoire*).

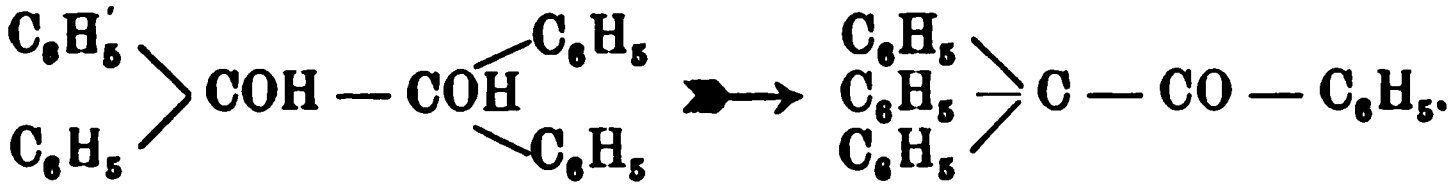
Sur l'influence des substituants du groupe phénylique dans la transformation des benzopinacones en benzopinacolines.

---

1. *Transformation de s-* 4. 4'. *dichlorobenzopinacone en* 4. 4'. *dichlorobenzopinacoline.*

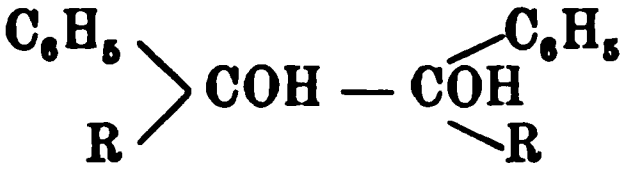
Introduction.

Traitée par le chlorure d'acétyle la benzopinacone ainsi que ses dérivés se transforment en benzopinacolines; cette transformation est accompagnée de la migration d'un groupe phénylique:



La même règle est admise pour les benzopinacones substituées.

Lorsque sont liés au groupe COH — COH non seulement des groupes phényliques mais aussi des groupes phényliques substitués



(R groupe phénylique substitué).

il s'agit de savoir lequel de ces groupes subit la migration.

Je me propose de répondre à cette question pour différents groupes phényliques de la manière suivante [1]):

Le corps $C_6H_5 \diagdown \atop R \diagup$ $COH - COH \diagup C_6H_5 \atop \diagdown R$ (R = le groupe phénylique substitué)

peut se transformer en pinacoline, soit par la migration de C_6H_5, soit par celle de R. En prenant pour R différents groupes phényliques substitués, et en déterminant dans chaque cas, quel est celui qui change de place il est possible de ranger ces groupes en deux catégories; ceux, qui effectuent facilemant la migration et ceux qui ont plus de difficulté à émigrer, que le groupe phénylique non substitué.

La littérature n'offre pas beaucoup de matière pour répondre à cette question; en tant que mes recherches ont été possibles [2]), cette question n'a été résolue que dans

---

[1]) Il est de même possible, que la nature de l'agent, qui produit la transformation, y ait quelque influence; je me borne, pour le moment du moins, à ne traiter que la transformation sous l'influence du chlorure d'acétyle.

[2]) Voici un cas un peu plus compliqué, qui doit être mentionné ici (Werner et Grob. Ber. 37 p. 2887). Diphényle diphénylène-éthylène $\begin{matrix} C_6H_4 \diagdown \\ | \\ C_6H_4 \diagup \end{matrix} C = C \diagup C_6H_5 \atop \diagdown C_6H_5$ se transforme par l'oxydation en benzoylephénylefluorène $\begin{matrix} C_6H_4 \diagdown \\ | \\ C_6H_4 \diagup \end{matrix} C \diagup C_6H_5 \atop \diagdown CO - C_6H_5$. C'est donc le groupe phénylique qui émigre, et non le groupe diphénylénique.

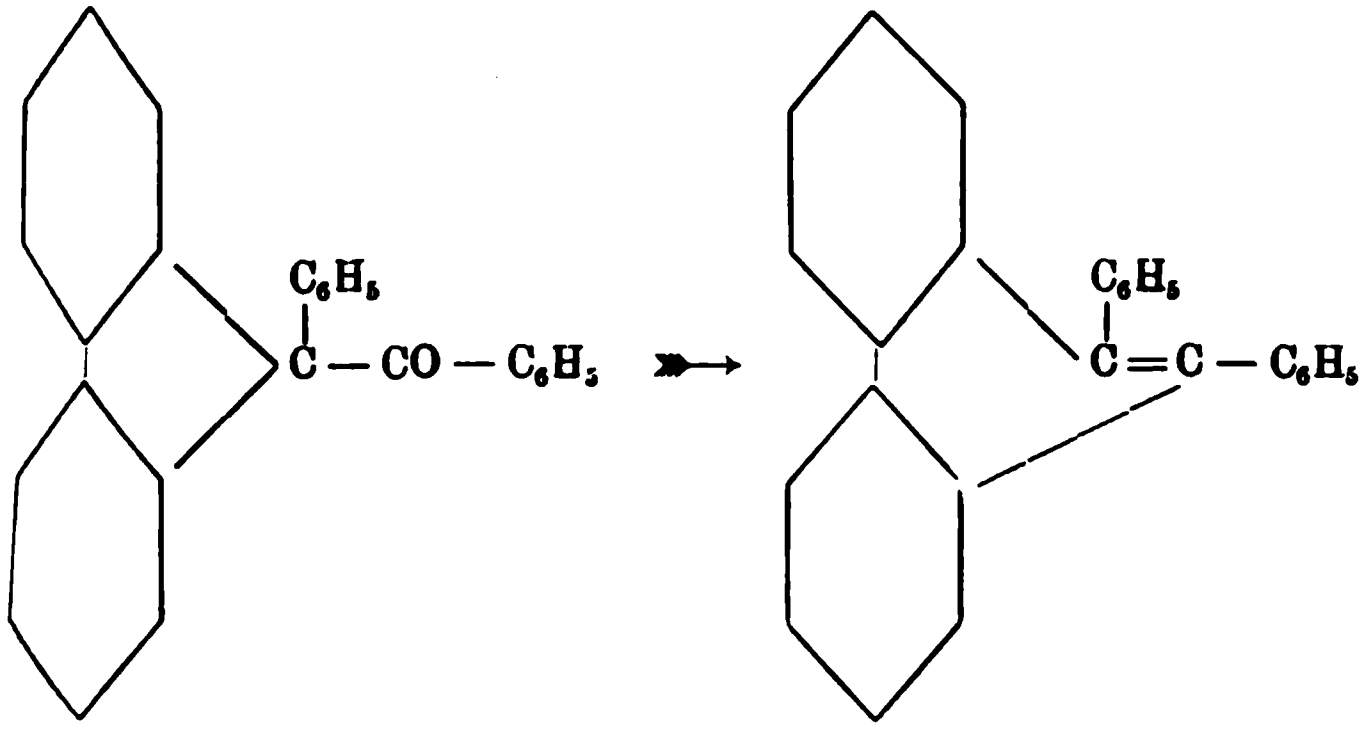
Par la réduction au contraire le benzoylephénylefluorène se transforme en diphénylephénanthrène $\begin{matrix} C_6H_4 - C - C_6H_5 \\ | \quad \| \\ C_6H_4 - C - C_6H_5 \end{matrix}$. Voilà le groupe diphénylénique et non le groupe phénylique qui a émigré.

Il est possible, que cette différence ait rapport à la formation d'un noyau; dans le premier cas une chaîne fermée pentatomique devrait se transformer par la migration du groupe diphénylénique en une chaîne fermée hexatomique. Or, ce motif ne peut être le seul, comme

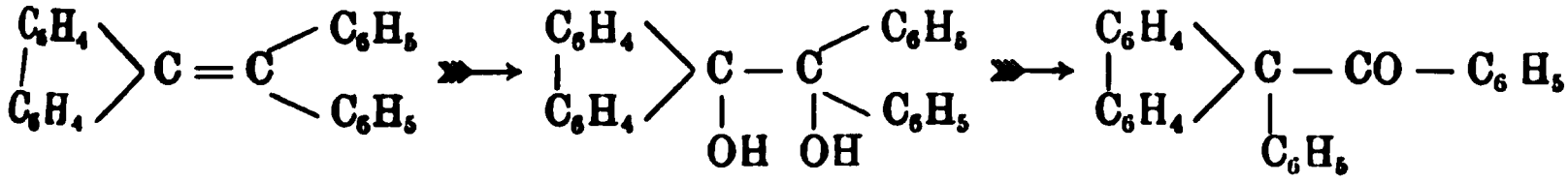
un seul cas, c. à. d. pour R = p. $CH_3 - C_6H_4$. M.M. Thörner et Zincke [1]) ont démontré autrefois, que la phényletolyle-

---

on le voit dans le second cas, ou tout juste la chaîne fermée pentatomique se transforme en une chaîne fermée hexatomique:

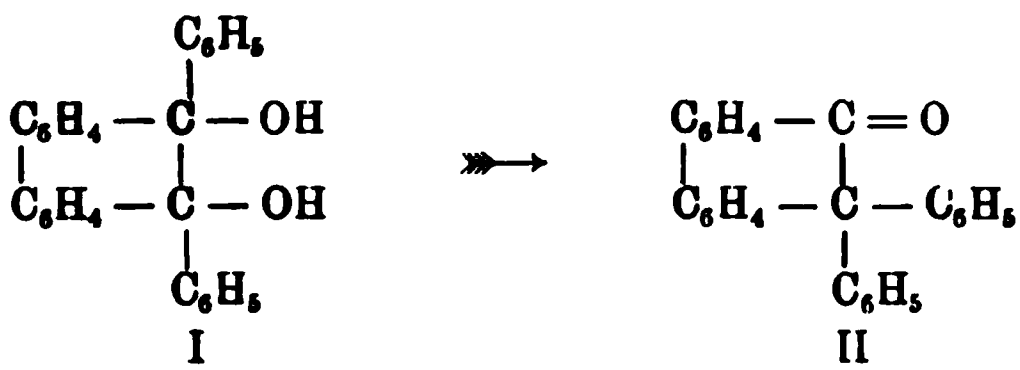


Dans le premier cas M.M. Werner et Grob sont d'opinion, qu'il se forme comme produit intermédiaire, un glycol, qui se transforme en pinacoline par enlèvement d'eau:

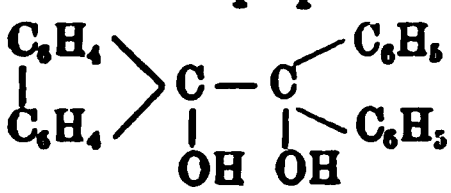


En ce cas la transformation est donc tout à fait semblable à une transformation pinacolinique.

M. Acree (Am. Chem. Journ. 1905 p. 180) a préparé le diphényle-dioxydihydrophénanthrène (I), qui par ébullition avec du chlorure d'acétyle se transforme en diphénylephénanthrène II:



Je me propose de soumettre la diphényle-diphénylène pinacone



à une transposition pour décider si dans ce cas la migration du groupe phénylique ou celle du groupe diphénylénique a lieu.

[1]) Ber. 10 p. 1474; 11 p. 65, 1396.

pinacone: p. $CH_3 . C_6H_4$ > $COH - COH$ < $C_6H_4 . CH_3 . p.$ / C_6H_5 / C_6H_5

se transforme en p. $CH_3 - C_6H_4$ / C_6H_5 > $C - CO - C_6H_5$. / p. $CH_3 . C_6H_4$

Selon une notice de M. Acree [1]) cette transposition est totale. (M. Acree gagne 5.5 gr. de pinacoline, théor. 5.8 gr. de 6 gr. de di . p . tolylediphénylepinacone).

Le groupe phénylique, dans lequel un groupe méthylique est introduit, émigre donc plus facilement, qu'un groupe phényle non-substitué.

J'ai commencé par examiner l'influence d'un atome négatif, introduit dans le groupe phénylique. Je suis parti de la s-4.4'. dichlorobenzopinacone:

4. $Cl . C_6H_4$ > $COH - COH$ < $C_6H_4 . Cl . 4.$ / C_6H_5 / C_6H_5

Lorsque ce corps est chauffé avec du chlorure d'acétyle, il est possible:

1° que seulement le groupe C_6H_5 émigre,

2° que ce soit seulement le groupe $Cl . C_6H_4$,

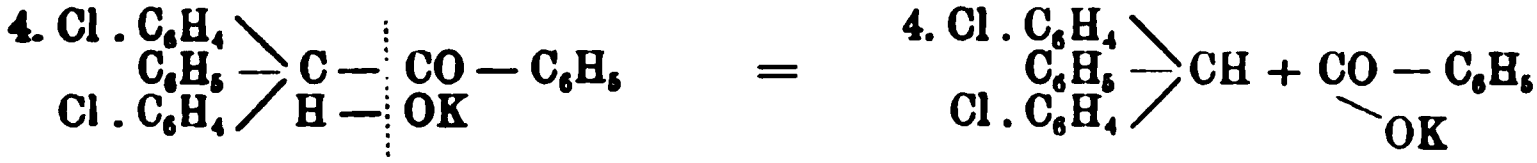
3° que dans une partie le groupe C_6H_5, et dans une autre partie le groupe $Cl . C_6H_4$ émigrent.

En exécutant l'essai on eut la preuve que la migration s'effectuait selon 3, ce que j'ai démontré de la manière suivante:

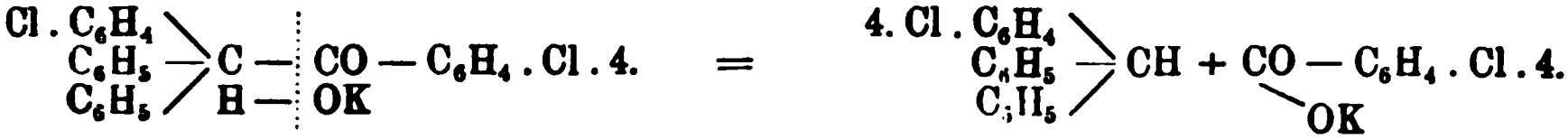
La 4.4'. dichlorobenzopinacone fut chauffée avec du chlorure d'acétyle, puis versée dans de l'eau. On fit bouillir le résidu avec une solution alcoolique de potasse caustique après quoi il fut versé dans l'eau, l'alcool chassé, et filtré. Le filtrat fut acidulé avec de l'acide chlorhydrique, ce qui produisit deux acides, c. à. d. l'acide benzoïque, et l'acide-p-chlorobenzoïque. Le premier s'est formé selon:

---

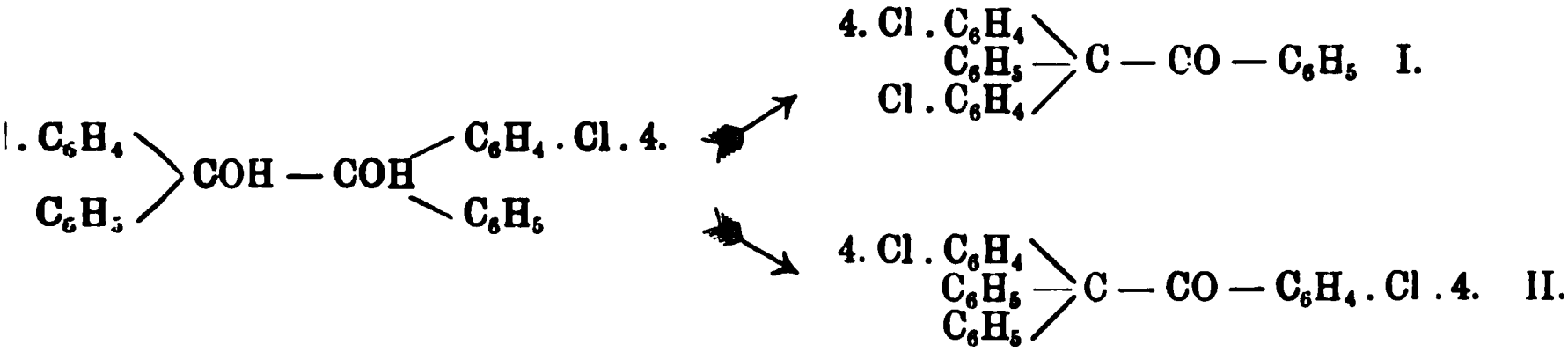
[1]) Am. Chem. Journ. 1905 p. 189.



le second selon:



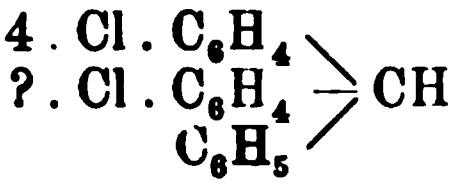
Il résulte que la transposition s'est effectuée de deux façons à savoir:



La quantité relative monte pour II à 60 pour cent, pour I à 40 pour cent environ. Ainsi le groupe C_6H_5 change de place avec plus de facilité que le groupe C_6H_4Cl.

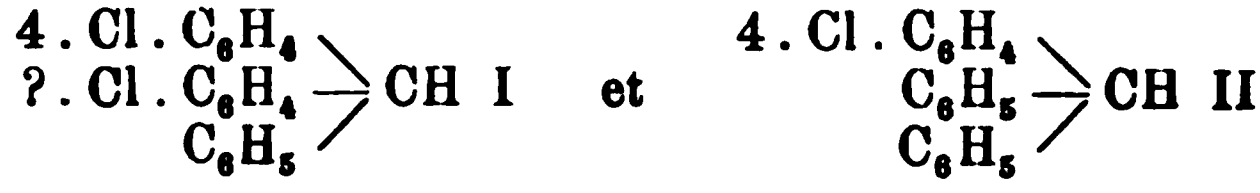
L'influence de l'atome de chlore est donc opposée à celle du groupe méthylique, mais elle est plus faible. En effet, la migration s'opère chez la phényltolylpinacone dans une seule direction, tandis qu'elle s'effectue chez la dichlorobenzopinacone en deux directions: partiellement c'est le groupe phénylique, qui change de place, partiellement le groupe chlorophénylique.

Quoiqu'il fût impossible de séparer le dichlorotriphénylméthane

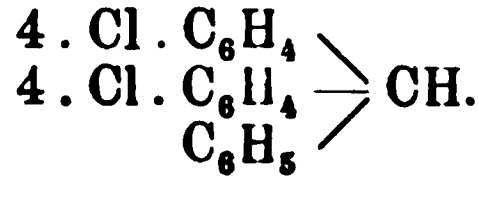


du mono-chlorotriphénylméthane, il fut prouvé encore, que la position relative de l'atome de chlore dans le groupe émigré $Cl.C_6H_4$ était restée la même, et par conséquent que dans ce cas le noyau est de même lié par le même atome de C avant et après la migration.

Cette preuve fut obtenue de la manière suivante:
Le mélange des deux triphénylméthanes chlorés



fut oxydé dans l'acide acétique par l'acide chromique, ce qui fournit la 4. 4′ dichlorobenzophénone. Une dichlorobenzophénone ne peut être obtenue que par I, c. à. d. par le dérivé du triphénylméthane, qui s'est formé par la migration du groupe $Cl . C_6H_4$. La formation de la 4.4′ dichlorobenzophénone prouve, que dans I les deux atomes de chlore se trouvent de même en position para, et que voici la formule de constitution:

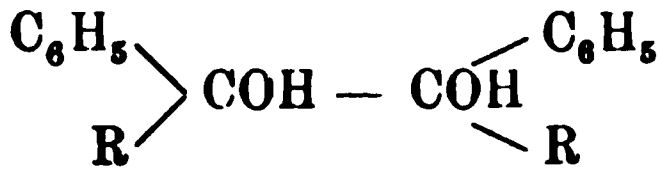


Le résultat obtenu me fait douter d'une règle générale donnée par M. Tiffeneau [1]). En traitant la transposition intramoléculaire du groupe phénylique: $C_6H_5 . \overset{\alpha}{C} = \overset{\omega}{C}H_2 \rightarrow R - CO - CH_2 - C_6H_5$ M. Tiffeneau donne la règle suivante: „D'autre part, l'instabilité du groupe C_6H_5 ou plutôt sa tendance à migrer d'α en ω est singulièrement renforcée quand ce C_6H_5 est pourvu d'une ou plusieurs substitutions capables d'augmenter sa grandeur moléculaire et par conséquent son aptitude à la migration." Il est probable que dans ce cas également la nature des substitutions exerce de l'influence aussi bien que leur grandeur.

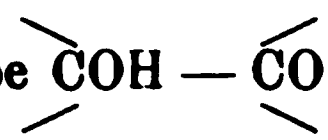
---

[1]) Bull. [3] 27 p. 642.

La migration s'étant opérée dans un grand nombre de benzopinacones de la forme



dont nous avons constaté quel est le groupe qui émigre, nous aurons donc un nombre de groupes, que nous pourrons classer selon le degré de facilité de leur migration. [1]) Ceci nous fournit peut-être matière de répondre aux questions suivantes :

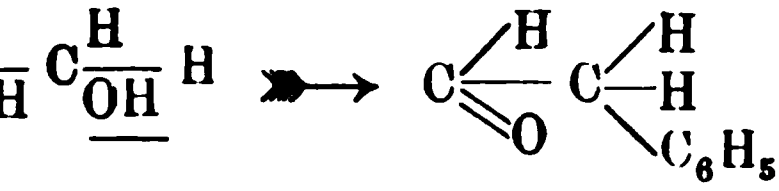
Lorsque le groupe  ne se trouve lié qu'à des groupes phényliques et des atomes d'hydrogène, nous pourrons obtenir les quatre corps suivants:

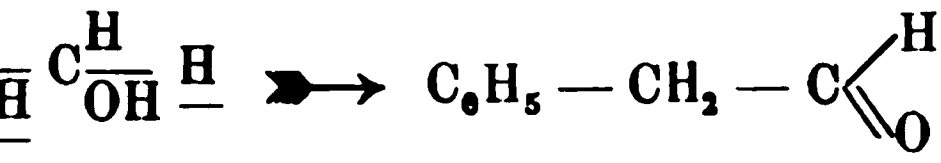
1. $C_6H_5 . CHOH . CH_2OH.$
2. $C_6H_5 . CHOH . CHOH . C_6H_5.$
3. $(C_6H_5)_2 . COH . CH_2OH.$
4. $(C_6H_5)_2 . COH . CHOH . C_6H_5.$

Lorsque ces corps-ci subissent une transformation intramoléculaire sous déshydratation, se forment:

1. $C_6H_5 . CHOH . CH_2OH \rightarrow C_6H_5 . CH_2 . C\begin{matrix}H\\ \diagdown\!\!\diagup\\ O\end{matrix}$ [2]).

Ici il est impossible de constater, si c'est un groupe phénylique ou bien un atome d'hydrogène qui émigre, puisque dans l'un et l'autre cas le même produit est formé:

a. 

b. 

---

[1]) Il est probable, que la position relative des groupes ou des atomes dans le noyau ait aussi quelque influence.

[2]) Zincke, Ann. de Liebig 216, p. 301.

2. $C_6H_5 - CHOH - CHOH - C_6H_5 \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > CH - C \lessdot \begin{matrix} H \\ O \end{matrix}$ [1])

dans lequel un groupe phénylique subit la migration.

3. $(C_6H_5)_2 - COH - CH_2OH \rightarrow (C_6H_5)_2 - CH_2 - C \lessdot \begin{matrix} H \\ O \end{matrix}$ [2])

dans lequel la migration d'un atome d'hydrogène est constaté, et non celle d'un groupe phénylique.

4. $(C_6H_5)_2 - COH - CHOH - C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2 C = COH - C_6H_5$
$[(C_6H_5)_2 CH - CO - C_6H_5$

Dans cette combinaison ce n'est donc point le groupe phénylique qui émigre; cette transformation n'a cependant pas lieu sous l'influence du chlorure d'acétyle (avec le chlorure d'acétyle il se forme un dérivé diacétylique).

Ne parlons pas du dernier exemple, mais constatons que les exemples 2 et 3 nous montrent, l'un la migration d'un groupe phénylique, l'autre la migration d'un atome d'hydrogène. La question est maintenant: Ce fait serait-il règle, ou pourrait-on obtenir un autre résultat en faisant des changements dans les groupes phényliques. Donc:

Serait il possible pour

$$C_6H_5 - CHOH - CHOH - C_6H_5$$

de faire de tels changements dans le groupe phénylique (en remplaçant un ou plusieurs atomes d'hydrogène par d'autres atomes ou d'autres groupes) que ce ne serait plus le groupe phénylique substitué (R) qui subirait la migration, mais un atome d'hydrogène? donc:

$$R - CHOH - CHOH - R \rightarrow R - CO - CH_2 - R$$

et aussi:

Serait il encore possible pour

$$(C_6H_5)_2 COH \,.\, CH_2 OH$$

---

[1]) Breuer et Zincke, Ann. de Liebig 198, p. 182.

[2]) Tiffeneau, C.r. 142, p. 1537.

[3]) Biltz, Ber. 32 p. 650; Gardens, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 34 p. 67.

de faire un tel changement dans le groupe phénylique que ce serait celui-ci et non l'atome d'hydrogène qui subirait la migration? donc:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!\! COH - CH_2OH \longrightarrow R - CO - CH_2 - R.$$

Au cas où des groupes aliphatiques et aromatiques seraient liés au groupe $\overset{\diagdown}{COH}—\overset{\diagup}{COH}$, et aussi au cas où des atomes d'hydrogène et des groupes aliphatiques et aromatiques y seraient liés, telles sont les questions et les spéculations, qui se posent.

Mon but sera d'examiner si ce changement d'allure peut vraiment être effectué par l'introduction de certains atomes ou groupes.

Après avoir trouvé l'influence des groupes et des atomes dans le noyau sur le degré de facilité avec lequel la transformation s'opère, je me propose d'examiner si cette influence serait assez grande pour effectuer les changements nommés ci-dessus. En regard des observations présentes, la probabilité n'en est pas grande. Il fut constaté que le groupe $CH_3 . C_6H_4$ (chez les benzopinacones) subit avec plus de facilité une transposition que les groupes phényliques. Cependant lorsqu'on remplace le groupe phénylique dans

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!\! COH - CHOH - CH_3$$

(qui se transforme en $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!\! CH - CO - CH_3$ [1]) par le groupe tolylique:

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ CH_3 . C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!\! COH - CHOH - CH_3$$ [2])

ce n'est point le groupe $CH_3 - C_6H_4$, qui émigre, mais encore l'atome d'hydrogène

---

[1]) Stoermer et Rikbel, Ber. 39, p. 2302.

[2]) Idem, p. 2304.

Partie Expérimentale.

4. chlorobenzophénone
$4 . Cl . C_6H_4 . CO . C_6H_5$.

Ce corps fut préparé de deux manières:

1°. par le chlorure de benzoyle, le benzène chloré et le chlorure d'aluminium [1]).

2°. par le chlorure de p-chlorobenzoyle, le benzène et le chlorure d'aluminium [2]). Par cette méthode de préparation la position para de l'atome de chlore est certaine.

1°. *Préparation par le chlorure de benzoyle.*

M. Wegerhoff fait un mélange de 15 gr. de benzène chloré et de 20 gr. de chlorure de benzoyle, ajoute lentement du chlorure d'aluminium et chauffe après, pendant une heure, en faisant bouillir lentement. En terminant l'opération il obtient un rendement de 40 %.

J'ai commencé par suivre la même méthode, qui avait donné de si bons résultats pour le chlorure de p. chlorobenzoyle; cependant les résultats obtenus ici n'étaient pas aussi bons.

J'ai opéré ensuite de la manière suivante:

Un mélange de:

chlorure de benzoyle	50 gr.
de chlorure d'aluminium	50 gr.
de sulfure de carbone	150 c.c.

fut chauffé lentement. Après refroidissement la combinaison de chlorure de benzoyle et de chlorure d'aluminium se cristallisait. Après cela j'ajoutai 40 gr. de benzéne chloré, puis chauffai pendant une semaine environ dans un bain-marie en verre sous l'influence de la lumière (la durée dépend de l'intensité de la lumière).

Le dégagement de gaz chlorhydrique terminé, on ajouta

---

[1]) Wegerhoff, Ann. de Liebig, 252 p. 6.

[2]) Demuth et Ditrich, Ber. 23 p. 3609.

de l'eau, le résidu fut chauffé avec de l'acide chlorhydrique, et lavé à l'eau; après quoi il fut chauffé de nouveau avec de la soude diluée, puis encore lavé à l'eau. Le résidu fut distillé; pt. d'éb. 332° à 771 m.m.

La recristallisation se fit dans l'alcool, elle fut meilleure encore dans l'essence de pétrole. Le point de fusion est: 75°.

A différentes reprises il n'était possible d'obtenir de meilleur rendement que de 60 pour cent. D'ailleurs cette méthode a encore le désavantage, que le dégagement de gaz chlorhydrique prend un très long temps avant de se terminer. Peut-être le mauvais rendement peut s'expliquer de la manière suivante, c. a. d. que le chlorure de benzoyle agit sur lui-même sous l'influence du chlorure d'aluminium, ce qui pourrait former des produits résineux, effet qui ne se produit pas aussi facilement pour le chlorure de 4. chlorobenzoyle, où la place para est occupée.

Ces considérations m'ont conduit à tâcher de diminuer cette réaction accessoire en activant la formation de la chlorobenzophénone par une élévation de température et sans employer de dissolvant; j'ai réussi en effet à obtenir de cette manière un bon rendement.

Un mélange de

chlorure de benzoyle	56 gr.
de chlorure d'aluminium	55 gr.
de benzène chloré	45 gr.

fut chauffé au bain d'huile jusqu'a 100°—110° pendant une journée, à la fin de laquelle le dégagement de gaz chlorhydrique s'est terminé. Après cela le contenu du ballon est dédoublé par l'eau et traité de la manière connue. Le produit obtenu fut distillé et recristallisé dans l'alcool ou l'essence de pétrole. Rendement 80—90 %.

Cette méthode, qui est presque conforme à celle de M. Weerhoff, m'a donc fait obtenir un rendement meilleur, que celui qu'il a obtenu. Je n'en puis expliquer la cause. La réaction se fit en pleine lumière, le chlorure

d'aluminium employé était de la marque KAHLBAUM, qu'on avait séparé de la poudre par cribration [1]).

2°. *Préparation par le chlorure de p. chloro-benzoyle.*

Un mélange de:

chlorure de p. chlorobenzoyle. . . .	25 gr.
de chlorure d'aluminium	20 gr.
de sulfure de carbone	50 c.c.

fut chauffé doucement; après refroidissement on y ajouta 20 gr. de benzène, puis l'on chauffa d'abord jusqu'à ± 40° et lorsque le dégagement de gaz diminua, jusqu'à 60°, jusqu'à ce que le dégagement de gaz eût cessé. Après le produit fut versé dans l'eau et ensuite traité comme il a été mentionné ci-dessus.

Le rendement était de 98 %. Le produit était en tout point identique à celui qui est obtenu par la méthode 1.

s-4 . 4′ . Dichlorobenzopinacone.

$$4 . Cl . \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix} > COH - COH < \begin{matrix} C_6H_4 . Cl . 4. \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

En premier lieu j'ai tenté d'exécuter la réduction avec de l'alcool à la lumière solaire, ce qui offrait quelques difficultés, provenant de la tendance de la chlorobenzophénone chauffée de se mêler à l'alcool en toute proportion, et de se cristalliser ensuite en une masse épaisse. Lorsqu'un mélange de 20 gr. de chlorobenzophénone et de 60 c.c. d'alcool en tube clos fut exposé pendant quelques jours à la lumière solaire, la masse sous l'influence d'une température abaissée ou augmentée s'était recristallisée en un produit

---

[1]) Tandis que ce mémoire était en préparation M. GOMBERG publia une communication (Ber. 39, p. 3278) sur ce sujet. Il a fait la synthèse avec plus de benzène chloré, et obtint un rendement de 80—90%. M. GOMBERG attribue le fait, qu'il obtint un meilleur rendement que M. WEGERHOFF à cet excès de benzène chloré. Les résultats, que j'ai obtenus font voir cependant, que cet excès n'a pas d'influence sur le rendement.

épais, qu'il était impossible de rendre liquide en agitant. Après des semaines il n'y avait pas encore de transformation, probablement parce qu'il était alors impossible à la lumière de traverser cette solution et qu'elle exerçait son influence seulement sur la surface. La quantité d'alcool fut alors augmentée jusqu'à 350 c.c., après quoi le contenu du tube, qui montrait de petites plaques se transformait en une masse finement granuleuse; cependant il était impossible de déterminer le moment précis de la fin de la réaction.

Lorsque la réaction me sembla terminée, tout le contenu du tube fut versé dans l'eau, filtré, desséché et recristallisé dans le benzène, puis dans l'alcool. Le produit est d'un blanc pur, mais se recristallise fort mal dans tous les dissolvants. Le point de fusion est 168° [1]) en se décomposant, puisque la masse redevenue solide a un point de fusion plus bas. [2])

Or, la réduction par l'alcool étant une méthode peu recommandable, on essaya encore de la manière suivante:

10 gr. de 4 . chlorobenzophénone furent dissout dans 100 gr. d'acide acétique en chauffant lentement, alors il y fut ajouté 15 gr. de poudre de zinc et agité avec soin. Le lendemain on ajouta de l'eau, le tout fut filtré et lavé et la dichlorobenzopinacone formée en fut extraite par l'alcool bouillant.

Le liquide alcoolique fut évaporé; le résidu épuisé par l'alcool froid et filtré. En ajoutant de l'eau au filtrat, l'on obtint un précipité qui se cristallisa dans l'essence de pétrole en longues aiguilles, à côté desquelles se forma une masse granuleuse: la dichlorobenzopinacoline. Le tout fut traité de nouveau à l'alcool froid et filtré; on ajouta de l'eau au filtrat, et le précipité formé fut dissout dans l'essence de pétrole, par ce qu'une partie de la masse granuleuse ne se dissolvait pas. De cette solution se cristal-

---

[1]) Toutes les températures ont été déterminées avec un thermomètre raccourci.

[2]) Voir ce Rec. 24, p. 119.

lisèrent de nouveau des aiguilles à côté de la masse granuleuse, dont elles ont été séparées par triage autant que possible. Ces aiguilles furent recristallisées dans l'essence de pétrole, ce qui fut répété jusqu'à ce que les aiguilles fussent obtenues à l'état pur. Le point de fusion est 62°. Ces aiguilles sont identiques au 4-chlorobenzhydrol obtenu par réduction de la 4.chlorobenzophénone avec l'amalgame de sodium.

Analyse:

0.2561 gr. donnèrent 0.6700 gr. CO_2 et 0.1068 gr. H_2O.
0.2723 „ „ 0.1795 „ AgCl.

Trouvé: C 71.34 %; H 4.63; Cl 16.09 %;
Calculé pour $C_{26}H_{20}O_2Cl_2$: C 71.72 %; H 4.59 %; Cl 16.32 %;

Poids moléculaire: 0.9519 gr. dans 20.91 gr. de benzène. Elévation du pt. d'éb. 0°.275.

Trouvé: 442.
Calculé: 435.

4. Chlorobenzhydrol.

$4 . Cl . C_6H_4 . CHOH . C_6H_5$

La réduction de la chlorobenzophénone en chlorobenzhydrol se fait très-facilement par l'amalgame de sodium de 3 %. 5 gr. de 4 . chlorobenzophénone furent suspendus dans 100 c.c. d'alcool, puis l'on continua d'ajouter, en remuant fréquemment, de l'amalgame de sodium jusqu'à ce que la chlorobenzophénone ait entièrement disparu. Après avoir été laissé en repos pendant une journée, le liquide alcoolique fut versé dans l'eau et acidulé par l'acide chlorhydrique, le précipité formé fut filtré, lavé et desséché sur du papier buvard. Par recristallisation dans l'essence de pétrole, il se montra tout de suite à l'état pur et en bons cristaux à pt. de fus. 62°.

Analyse:

0.2226 gr. donnèrent 0.5805 gr. CO_2 et 0.1010 gr. H_2O;
0.4590 „ „ 0.3010 „ AgCl.

Trouvé: C 71.39 %; H 5.04 %; Cl 16.22 %.
Calculé pour $C_{13}H_{11}OCl$: C 71.12 %; H 5.03 %; Cl 16.20 %.

Poids moléculaire: 0.6458 gr. dans 15.97 gr. de benzène. Elévation du pt. d'éb. 0°.485.

Trouvé: 222.
Calculé: 218.5.

4. chlorodiphénylméthane.
$4.\,Cl.\,C_6H_4.\,CH_2.\,C_6H_5.$

Un mélange de:

4. chlorobenzophénone	25 gr.
de phosphore rouge	20 gr.
d'acide iodhydrique pt. d'éb. 127° .	100 gr.
d'acide acétique.	200 gr.

fut chauffé pendant 14 jours au bain d'huile dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Après cela le produit fut versé dans l'eau, décanté dans le benzène, la solution benzénique lavée à l'eau, puis à la soude caustique, le benzène chassé par distillation, et le résidu distillé. Pt. d'éb. 298° sous 742.5 m.m.

Analyse.
0.2314 gr. donnèrent 0.1649 gr. d'Ag Cl.

Trouvé: Cl 17.61 %.
Calculé pour $C_{13}H_{11}Cl$: Cl 17.53 %.

Poids moléculaire: 0.6302 gr. dans 15.02 gr. de benzène. Elévation du pt. d'éb. 0.570.

Trouvé: 196.
Calculé: 202.5.

Transformation de la 4. 4.' dichlorobenzopinacone, et dédoublement des dichlorobenzopinacolines formées dans une solution alcoolique de potasse caustique.

Les recherches furent faites de la manière suivante:

Une quantité de 4. 4'. dichlorobenzopinacone, pesée avec précision, fut introduite dans un tube avec $1\frac{1}{2}$ fois son poids de chlorure d'acétyle. Le tube fut scellé et chauffé

à 100° au bain-marie pendant une journée. Après refroidissement le contenu du tube fut versé quantitativement dans un vase contenant de l'eau, le tube fut soumis à un rinçage réitéré avec de l'eau. Le contenu du vase fut alors évaporé au bain marie, pour chasser la plus grande partie de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique, après quoi le produit fut introduit quantitativement dans un petit ballon, ce qui se fait facilement, parce que le mélange des deux dichloropinacolines en se fondant sous l'eau forme une masse visqueuse, qui se solidifie après refroidissement. Cette masse fut chauffée à l'ébullition avec une solution alcoolique de potasse caustique pendant deux heures (sur 1 gr. de dichlorobenzopinacone l'on prit 1 gr. de potasse caustique et 20 c.c. d'alcool pur.) L'ébullition terminée le contenu du ballon fut versé dans l'eau, rincé, l'alcool chassé au bain-marie, et après refroidissement le liquide fut séparé du précipité. Ce dernier fut lavé à l'eau, puis l'on continua d'y ajouter de l'eau, jusqu'à ce qu'on obtint 80 c.c. de liquide sur chaque gramme de dichlorobenzopinacone, dont on était parti. Puis on ajouta de l'acide chlorhydrique en petit excès (rouge du congo comme indicateur), le précipité formé fut filtré, lavé, desséché et pesé et l'on en détermina le point de fusion. Il était à 235°, c. à. d. celui de l'acide p. chlorobenzoïque; mélangé à celui-ci le point de fusion ne changea point.

Puisque l'acide p. chlorobenzoïque n'est que peu soluble dans l'eau (1 gr. se dissout dans 5288 gr. d'eau, le liquide employé contenant beaucoup de chlorure de potassium, la solubilité diminua encore), il n'est néccssaire que de faire une petite correction; pour le liquide employé cette correction ne monte certainement pas à $^1/_{10}$ de la quantité d'acide p. chlorobenzoïque trouvée.

Le liquide séparé par filtration de l'acide p. chlorobenzoïque fut alcalisé, évaporé jusqu'à une petite quantité, à laquelle l'on ajouta de l'acide chlorhydrique. Le précipité formé fut filtré, lavé, recristallisé dans l'eau et desséché.

Point de fusion 122°.5, le même que celui de l'acide benzoïque; mélangé à celui-ci, le pt. de fus. ne changea pas.

Voici les résultats obtenus:

I 4.17 gr. dichlorobenzopinacone (9.6 mgr. mol.) ⟶ 0.81 gr. acide p. chlorobenzoïque (5.2 mgr. mol.)

II 4.17 gr. dichlorobenzopinacone (9.6 mgr. mol.) ⟶ 0.83 gr. acide p. chlorobenzoïque (5.3 mgr. mol.)

I 100 mol. dichlorobenzopinacone ⟶ 54 mol. acide p. chlorobenzoïque.

II 100 „ „ ⟶ 55 „ „ „

Après la correction nous trouvons:

De 100 mol. de dichlorobenzopinacone il s'est formé 60 mol. d'acide p. chlorobenzoïque environ; c. à d. pour 60 % environ la transformation de la dichlorobenzopinacone s'est effectuée de manière, que le groupe C_6H_5 change de place:

$$4.\,Cl\,.\,C_6H_4\diagdown\!\!\diagup C_6H_5\,COH—COH\,C_6H_4\,.\,Cl\,.\,4 \;\rightarrow\!\!\!\rightarrow\; 4.\,Cl\,.\,C_6H_4\diagdown\!\!\diagup C_6H_5\,C—CO—C_6H_4\,.\,Cl\,.\,4.$$

Pour 40 % environ la transformation s'est opérée de façon que le groupe $Cl\,.\,C_6H_4$ émigre, — à moins que la transposition se soit effectuée quantitativement, et à moins qu'il n'y ait eu nombre remarquable de réactions accessoires (p. e. une décomposition en chlorobenzophénone et en chlorobenzhydrol). D'ailleurs l'action de la solution alcoolique de potasse caustique pouvait avoir lieu d'une autre façon encore [1]).

---

[1]) l'Action de la solution alcoolique de potasse caustique sur les cétones peut se passer principalement de deux manières:

I C'est l'alcool qui agit; en ce cas il y a une réduction du groupe cétonique en groupe alcoolique, p. ex.

benzophénone ⟶ benzhydrol

$C_6H_5COC_6H_5$ $C_6H_5\,.\,CHOH\,.\,C_6H_5$

Zagumenny, Ann. de Liebig 184, p. 174.

désoxybenzoïne ⟶ phénylbenzylcarbinol

$C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5$ $C_6H_5\,.\,CHOH\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5$

Limpricht et Schwanert, Ann. de Liebig 155, p. 62.

p. éthyldésoxybenzoïne ⟶ 4. éthophényléthanolphényle

$C_6H_5\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,C_6H_4\,.\,C_2H_5$ $C_6H_5\,.\,CH_2\,.\,CHOH\,.\,C_6H_4\,.\,C_2H_5$

Söllscher, Ber. 15 p. 1681.

Pour constater si la transformation et la scission ne se sont faites que dans le sens nommé ci-dessus, il suffit de déterminer la quantité totale des acides formés (acide benzoïque et acide p. chlorobenzoïque) après la transposition. Cette détermination se fit de la manière suivante:

Une solution fut préparée de:

1. 10 gr. de potasse caustique en 300 cc. d'alcool pur.
2. une solution $^1/_2$ N. d'acide oxalique.
3. une solution de soude caustique $\pm$ $^1/_2$ N.
4. une solution d'acide sulfurique $\pm$ $^1/_2$ N.

Voici les nombres de la concentration des solutions:

10 c.c. de la solution alcoolique de potasse caustique, titrée bouillante (l'acide rosolique comme indicateur) = 9.0 c.c. d'acide sulfurique dilué.

10 c.c. de la solution de soude caustique = 12.2 c.c. d'acide oxalique $^1/_2$ N.

10 c.c. de la solution de soude caustique = 12.3 c.c. d'acide sulfurique dilué.

d'Où suit:

1 c.c. d'acide sulfurique dilué = 0.496 mgr. éq. acide.

50 c.c. de potasse caustique alcoolique = 22.8 mgr. éq. acide.

Une quantité de dichlorobenzopinacone (3 à 5 gr.) pesée

II C'est la potasse caustique, qui agit; en ce cas il y a scission de la molécule; cette scission peut se faire de deux manières:

1. Scission en acide et en carbure d'hydrogène; p. ex.

benzopinacoline ⟶ triphénylméthane et acide benzoïque

$(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5$ $(C_6H_5)_3CH$ $C_6H_5.COOH$

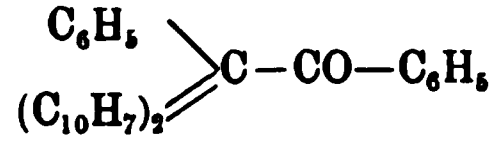
Zagumenny, Chem. Centr. 1881 p. 150.

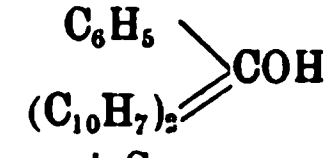
tétrachlorobenzopinacoline ⟶ trichlorotriphénylméthane et acide p. chlorobenzoïque

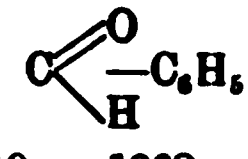
Montagne, Rec. 24 p. 122.

2. Scission en alcool et en aldéhyde

α. naphtylphénylbenzopinacoline ⟶ phényldinaphtylméthanol et benzaldéhyde.







Elbs et Steinike, Ber. 19 p. 1968.

avec précision, fut chauffée au bain-marie à 100° en tube clos avec 1.5 fois son poids de chlorure d'acétyle pendant un jour. Après cela le contenu fut introduit quantitativement dans une capsule remplie d'eau, évaporé au bain-marie, transporté quantitativement dans un petit ballon, et épuisé au bain-marie par de l'eau, jusqu'à ce que le liquide, auquel on avait ajouté de l'acide rosolique, se teignît en rouge par une goutte de soude caustique $^1/_2$ N. Le résidu dans le petit ballon fut dissout dans l'alcool; lorsque l'épuisement a été suffisant cette solution se teint en rouge par une goutte de soude caustique $^1/_2$ N après l'addition de l'acide rosolique, et se décolore par une goutte d'acide sulfurique $^1/_2$ N. L'on ajouta exactement 50 c.c. d'une solution alcoolique de potasse caustique et l'on fit bouillir au bain-marie pendant trois heures (sans réfrigérant, pour que la concentration augmentât pendant l'ébullition), après quoi on ajouta de l'eau et l'on dosa ce qui restait de la potasse à l'ébullition, avec de l'acide rosolique comme indicateur; voici les résultats obtenus:

3.314 gr. dichlorobenzopinacone	= 7.619	mgr.	mol.	
50 c.c. KOH alc.	= 22.81	mgr.	éq.	acide
employé dans le dosage 31.3 c.c. H_2SO_4	= 15.4	mgr.	„	„
formé de la dichlorobenzopinacoline	7.4	mgr.	„	„ = 97 %.

Oxydation des deux chlorotriphénylméthanes.

Pour constater la position relative de l'atome de chlore dans le groupe phénylique, qui a subi la transformation, le mélange des deux chlorotriphénylméthanes résultant des expériences précédentes, le 4. chlorotriphénylméthane et le 4. ? dichlorotriphénylméthane, fut dissout dans l'acide acétique. En chauffant on ajouta autant d'une solution concentrée d'acide chromique dans l'eau jusqu'à ce que la couleur brune ne disparût plus après une ébullition d'une demi heure. Après cela le produit fut versé dans l'eau, le précipité filtré à la trompe et lavé, puis dissout dans l'alcool bouillant et filtré. L'on plaça ensuite la solution dans un

bain de 60°, dans lequel se déposaient des cristaux. Après une journée le liquide fut séparé des cristaux par filtration à la trompe dans un entonnoir chauffé à 60°. Le produit obtenu fut de nouveau dissout dans l'alcool et ensuite placé dans un bain de 50°. Après filtration les cristaux obtenus de cette manière furent recristallisés encore plusieurs fois dans l'alcool; on obtint enfin des cristaux parfaitement incolores, qui avaient l'aspect de la 4. 4′ dichlorobenzophénone, mais qui étaient fusibles à une température un peu plus basse: 145°. Ce produit était pourtant la 4 4′ dichlorobenzophénone, ce que prouva le fait que, mélangé avec la 4 4′ dichlorobenzophénone en différentes proportions, il montra toujours un pt. de fus. un peu plus élevé (145°.5 à 146°). Le produit fut obtenu en trop petite quantité pour qu'il eût été possible de le purifier davantage par recristallisation. L'atome de chlore a donc maintenu sa position première dans le noyau benzénique. (Voir Introduction).

Deventer, Mars 1907.

Labor. de chimie de l'Ecole Moyenne.

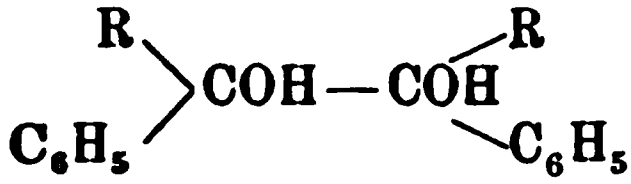
Sur les transpositions atomiques intramoléculaires.

PAR *M.* P. J. MONTAGNE.

(*Huitième Mémoire*).

Préparation de la 2.4.6.trichlorobenzophénone, et des α- et β-naphtylphénylcétones.

J'ai déjà communiqué antérieurement, que je me proposais d'examiner l'influence des substituants dans le noyau benzénique sur la migration de ce noyau. Dans ce but il était nécessaire de préparer un grand nombre de benzopinacones symétriques substituées de la forme:



(R = le groupe phénylique substitué).

On peut les obtenir par réduction des dérivés de la benzophénone:

$$C_6H_5 - CO - R.$$

Il faut donc commencer par préparer ces derniers. Voici la description de deux benzophénones substituées.

I.

2.4.6. *Trichlorobenzophénone.*

$$2.4.6.Cl_3C_6H_2.CO.C_6H_5.$$

La 2.4.6.trichlorobenzophénone fut obtenue par l'action du chlorure de benzoyle sur le 1.3.5.trichlorobenzène en présence du chlorure d'aluminium.

Le trichlorobenzène fut obtenu de la 2.4.6. trichloraniline par l'action du nitrite de sodium sur une solution alcoolique acidulée à l'acide sulfurique; après distillation et recristallisation dans l'alcool, il était parfaitement incolore, et fusible à 63°. (La notice de M. Cohn, Mon. f. Chem. 22 p. 122, que les petites aiguilles ont une couleur d'or, indique une pureté imparfaite; cependant il donna le pt. de fus. 64°).

Il n'y eut point de réaction dans une solution de sulfure de carbone; elle eut très bien lieu de la manière suivante:

On introduisit dans un ballon un mélange de:

1.3.5. trichlorobenzène	60 gr.
de chlorure de benzoyle	50 „
de chlorure d'aluminium	50 „

que l'on chauffa au bain d'huile de 90°—110° pendant quelques semaines jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique eût cessé.

Le trichlorobenzène se sublime continuellement dans le col du ballon; il faut le reconduire dans le ballon en le chauffant avec soin à la flamme d'un bruleur de Bunsen (plusieurs fois par journée).

Le dégagement d'acide chlorhydrique terminé, on ajouta de l'eau, et le trichlorobenzène non transformé fut entraîné par la vapeur d'eau, 35 gr. furent regagnés de cette manière.

Ce qui restait dans le ballon fut recristallisé dans l'alcool, distillé, et recristallisé dans l'essence de pétrole. Rendement de 30 gr., ce qui fait, calculé sur le trichlorobenzène employé un rendement de 80%. Pt. de fus. 103,5°; pt. d'éb. 356° à 763 m.m.

Pour empêcher la sublimation embarrassante, l'on essaya d'ajouter un dissolvant, qui pût entrainer le trichlorobenzène et le faire rentrer dans le ballon. A cette fin on chauffa un mélange de:

chlorure d'aluminium	25 gr.
de chlorure de benzoyle	25 „
de trichlorobenzène	30 „
d'essence de pétrole (pt. d'éb. 105°—110°)	75 „

Il n'y eut point de réaction, peut-être par la formation de deux couches.

Analyse:

0.2551 gr. donnèrent 0.3844 gr. d'AgCl.

Trouvé: Cl 37.27 %;

Calculé pour $C_{13}H_7OCl_3$: Cl 37.30 %;

Poids moléculaire: 0.6955 gr. dans 15.63 gr. de benzène. Elévation du pt. d'éb. 0°.435.

Trouvé: 273.

Calculé: 285.5

Examen cristallographique par M. Jaeger:

„Recristallisé dans l'essence de pétrole ce produit forme de grands cristaux, très luisants, incolores, qui ont le plus souvent un aspect prismatique, parallèlement à l'axe vertical *c*, mais qui se montrent quelques fois allongés parallèlement à l'axe *b*.

La symétrie est triclinique-pinacoïdale; j'ai calculé les paramètres à;

$$a : b : c = 1.3908 : 1 : 1.1537.$$

$A = 120° 41'$	$\alpha = 129° 56\frac{3}{4}'$
$B = 110° 27'\frac{1}{2}$	$\beta = 123° 21\frac{2}{3}'$
$C = 77° 20'$	$\gamma = 60° 26'$

Les formes observées sont:

$a = \{100\}$ et $b = \{010\}$, très-luisantes et développées, presque également fort;

$c = \{001\}$ donne des reflets extrêmement nets; elle est développée très bien.

$o = \{\bar{1}\bar{1}1\}$ assez large et donnant de bons reflets;

$r = \{\bar{1}01\}$ plus étroite et plus terne.

L'aspect des cristaux est celui de prismes parallèles à l'axe *c*; le plus souvent ils sont aplatis un peu parallèlement à la face $\{010\}$.

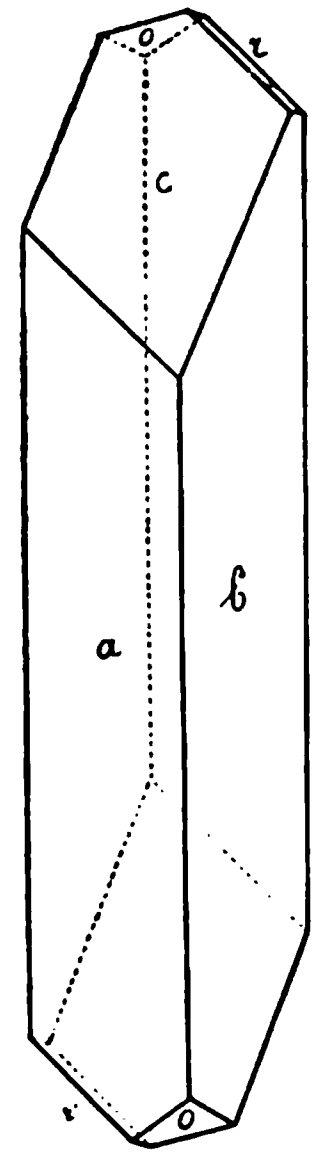


Fig. 1.
2.4.6.Trichloro-benzophénone.

Les angles mesurés sont:

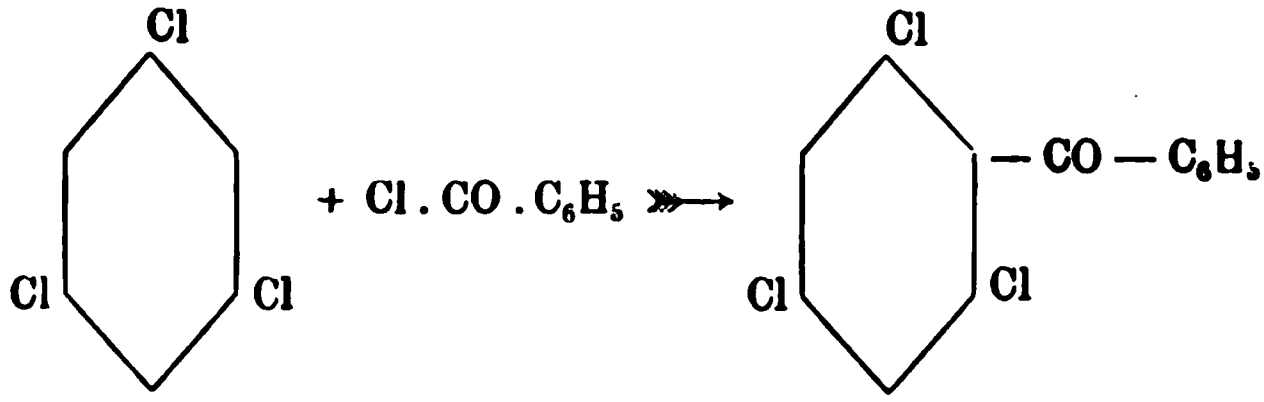
	Mesuré.	Calcule.
$c:b = (001):(010) =$ *	59° 19	—
$c:a = (001):(100) =$ *	69° 32½′	—
$a:b = (100):(010) =$ *	102° 40′	—
$a:r = (\bar{1}00):(\bar{1}01) =$ *	67° 50½′	—
$o:b = (\bar{1}\bar{1}1):(0\bar{1}0) =$ *	60° 48′	—
$r:o = (\bar{1}01):(\bar{1}\bar{1}0) =$	70° 43′	70° 43′
$a:o = (\bar{1}00):(\bar{1}\bar{1}1) =$	80° 24′	80° 36′
$c:o = (001):(\bar{1}\bar{1}1) =$	79° 57′ (environ)	80° 36¼
$c:r = (001):(\bar{1}01) =$	42° 37′	42° 37′
$a:b = (100):(0\bar{1}0) =$	77° 20′	77° 20′

Le plan de clivage complet est {010}; clivage imparfait indiqué parallèlement à {001}. Sur {010} un axe optique s'observe au bord du champ de vision; la dispersion est extrêmement forte, anormale, indiquant un croisement des plans des axes pour les différents rayons de réfraction; $\varrho > v$. La double réfraction est forte.

L'angle d'extinction sur {001} est 40°, sur {100} 54° par rapport à l'axe *c*."

La formule de constitution ne peut être autre que:

2. 4. 6. trichlorobenzophénone



si du moins il n'y a pas eu, sous l'influence du chlorure d'aluminium à une température relativement haute, et par suite de la longue durée du procès, une transposition intramoléculaire d'un ou de plusieurs atomes de chlore.

Pour obtenir une certitude, la 2. 4. 6. trichlorobenzophénone fut encore préparée par le chlorure de 2. 4. 6. trichlorobenzoyle et le benzène sous l'influence du chlorure d'aluminium; la réaction se fit alors à une température plus basse et avec plus de vitesse.

Le chlorure de 2. 4. 6. trichlorobenzoyle fut préparé selon:

2. 4. 6. trichloroaniline ⟶ 2. 4. 6. trichlorobenzonitrile ⟶ 2. 4. 6. trichlorobenzamide ⟶ acide 2. 4. 6. trichlorobenzoïque ⟶ chlorure de 2. 4. 6. trichlorobenzoyle.

Il me reste encore à communiquer sur l'amide [1]), qu'on peut l'obtenir en cristaux mesurables par recristallisation dans un mélange d'alcool absolu, d'essence de pétrole et de benzène.

M. Jaeger les a examinés; voici ce qu'il en écrit:

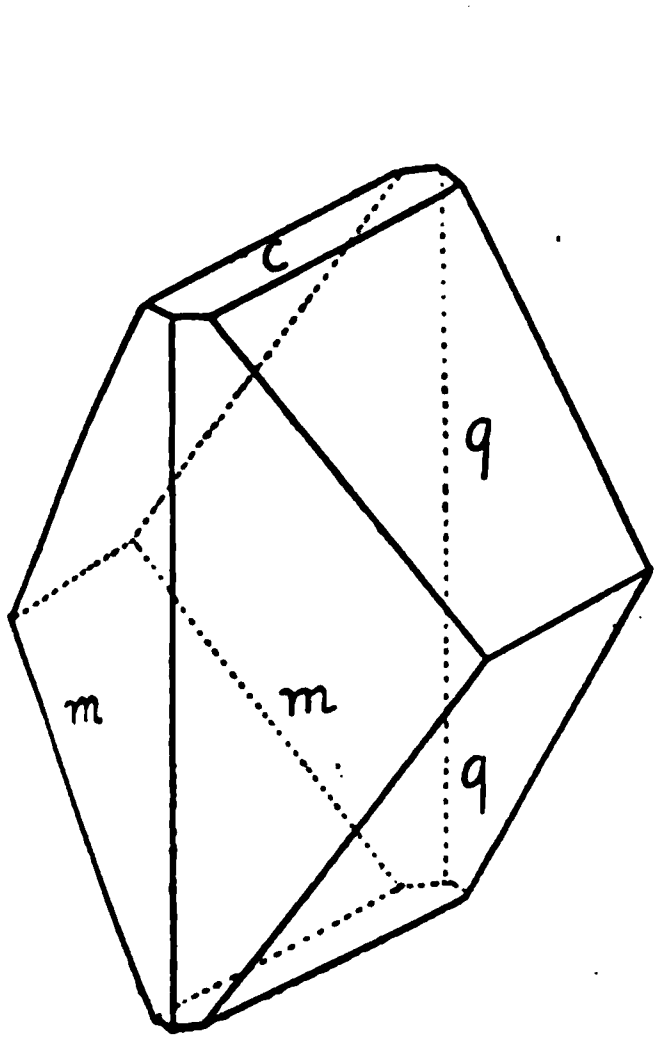


Fig. 2.
2. 4. 6. trichlorobenzamide.

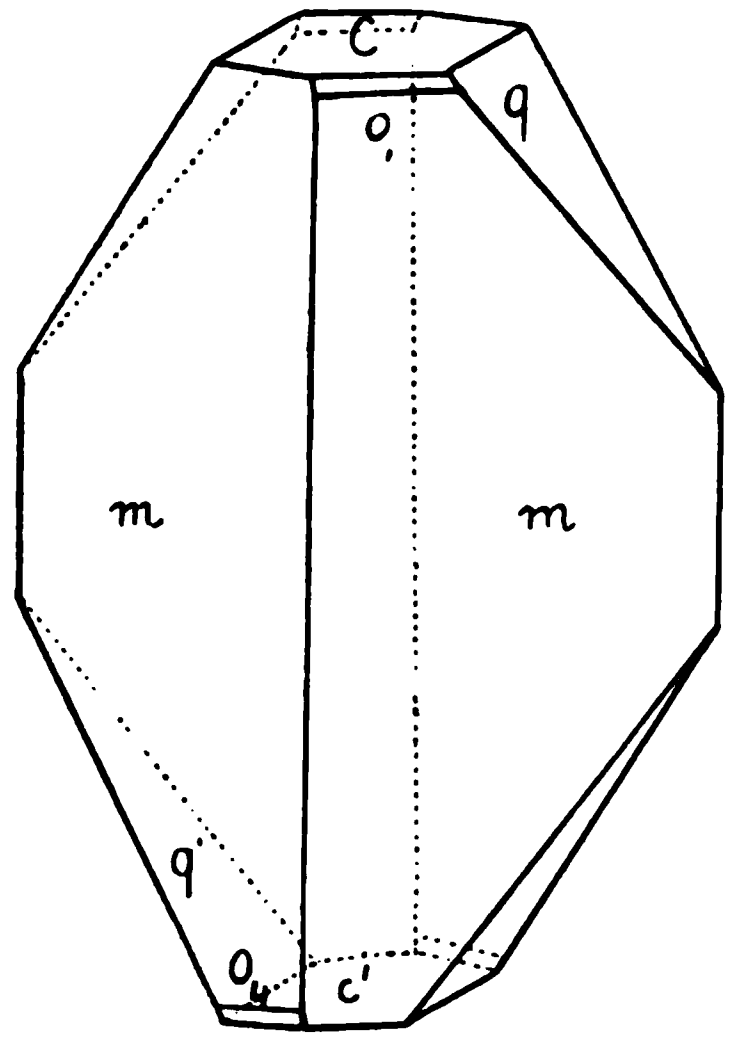


Fig. 3.
2. 4. 6. trichlorobenzamide.

„Les cristaux sont grands, durs, luisants, incolores, limpides et bien-formés, de sorte que les valeurs des angles mesurés chez les différents individus sont très-constantes. Les individus les plus grands ont la forme de la fig. 2, ceux de dimensions médiocres celle de la fig. 3, tandis que les plus petits montrent encore souvent des combinaisons de formes plus complexes. Ceux-ci sont aplatis vers deux faces {110}.

---

[1]) Ce Rec. 21 pag. 386.

La symétrie est rhombique bisphénoïdale; les paramètres sont:

$$a : b : c = 0.5380 : 1 : 1.5180$$

Formes observées:

$m = \{110\}$ et $q = \{011\}$ reflètent de manière très-nette;
$o = \{111\}$ donne des reflets bien-terminés;
$r = \{101\}$ donne de bons reflets du signal;
$c = \{001\}$ ne donne que de faibles reflets du signal, tandis que
$\omega = \{102\}$ n'est qu'indiqué, et non mesurable.

Les angles mesurés sont:

	Mesuré.	Calculé.
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$ *	56° 33½′	—
$c : o = (001) : (111) =$ *	72° 40′	—
$m : q = (110) : (011) =$	66° 48′	66° 41½′
$c : q = (001) : (011) =$	56° 21′	56° 15¼′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	67° 18′	67° 29½′
$c : r = (001) : (101) =$	70° 32′	70° 29′
$c : \omega = (001) : (102) =$	55° 1′ (environ)	54° 40′

Plan de clivage imparfait selon $\{011\}$.

L'extinction optique est orientée normalement sur les faces c et m; il était impossible de s'orienter sur la situation du plan des axes optiques.

Le poids spécifique des cristaux à 15° est trouvé 1.618; le volume équivalent est alors 138.75, dont sont calculés les paramètres topiques à

$$\chi : \psi : \omega = 2.9797 : 5.5386 : 9.8024.$$

L'analogie de forme, avec celle du dérivé nitré examiné antérieurement [1]) est évidente lorsqu'on donne aux faces des cristaux de la 2. 4. 6. trichloro-3. nitrobenzamide les symboles suivants:

$$a = \{100\};\ c = \{101\};\ q = \{121\};\ \text{et}\ o = \{12\bar{1}\}.$$

Alors les paramètres sont:

$$a : b : c = 0.4917 : 1 : 1.4325, \text{ avec } \beta = 83° 10\tfrac{2}{3}',$$

---

[1]) N. Jahrbuch fur Mineral. 1908 Beil. Bd. p. 10; Ce Rec. 21 p. 389.

et les paramètres topiques sont alors:

$$\chi : \psi : \omega = 2.9951 : 6.0913 : 8.7254.$$

Ces valeurs sont assez comparables à celles du dérivé nommé ci-dessus."

La 2. 4. 6. trichlorobenzophénone fut préparée de la manière suivante.

Un mélange

d'acide 2. 4. 6. trichlorobenzoïque	7 gr.
de pentachlorure de phosphore	7 gr.
de benzène (exempt de thiophène) . . .	25 c.c.

fut chauffé dans un bain d'huile, jusqu'à ce que le dégagement de gaz chlorhydrique eût cessé. Après refroidissement on y ajouta 7 gr. de chlorure d'aluminium, ce qui produisit à l'instant un dégagement subit de gaz chlorhydrique [1]). Ce dégagement terminé le mélange fut chauffé dans un bain d'huile jusqu'à ce que le nouveau dégagement eût cessé. Après cela le contenu fut versé dans l'eau, et le benzène chassé au bain-marie; la masse se solidifia. Elle fut lavée, distillée et recristallisée dans l'essence de pétrole. Point de fusion 103°.5. Un mélange de cette trichlorobenzophénone et de la trichlorobenzophénone obtenue de la manière précédente, eut le même point de fusion: 103°.5. Les deux produits sont donc identiques.

M. Jaeger aussi a trouvé, que les deux produits sont entièrement identiques au point de vue cristallographique, ce qui n'aurait pas lieu, si les deux produits étaient des dérivés isomères, parce que ceux-ci ne montrent que très rarement des analogies de forme assez évidentes.

Voici quelques angles mesurés:

$c : b = (001) : (010) =$	59°	19′
$c : a = (001) : (100) =$	69°	30′
$a : b = (100) : (010) =$	102°	39′
$c : o = (001) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	79°	38′ (environ).

[1]) La présence de l'oxychlorure de phosphore semble être sans influence nuisible sur le rendement: comp. M. M. Ullmann et Broido, Ber. 39 p. 358.

Nouvelle forme m = {110}, avec:

m : a = (110) : (100) =	40°	43′
(110) : (010) =	61°	55′

La symétrie du produit est triclinique-pinacoïdale, comme il avait été trouvé antérieurement.

II.

Préparation de la phényle-α-naphtylcétone et de la phényle-β naphtylcétone par le chlorure de benzoyle, la naphtaline et le chlorure d'aluminium.

On ne trouve que rarement dans la littérature des notices sur l'action du chlorure de benzoyle sur la naphtaline en présence de chlorure d'aluminium.

M. Rispendowski [1]) laisse la réaction s'opérer à ce qu'il semble à 170°. Il obtient un rendement de 85 % des deux phényle-napthylcétones, principalement du dérivé *β*.

M. Elbs [2]) donne, que le rendement en dérivé *α* est plus grand, lorsque la température demeure au-dessus de 47°. Lorsqu'il fait agir les deux corps l'un sur l'autre dans une solution de sulfure de carbone, il obtient un rendement de 66 %.

M. Roux [3]) chauffe un mélange de

naphtaline	250 gr.
et de chlorure de benzoyle	100 gr.

à 150° et il ajoute 25 à 30 gr. de chlorure d'aluminium en petites quantités à la fois. Evidemment il obtint principalement le produit *β*.

M.M. Grucarevic et Merz [4]) recommandent la séparation des deux produits par voie mécanique.

---

[1]) C. r. 102 pag. 872.

[2]) Journ. pract. Chem. [2] 35 p. 486 et 502.

[3]) Ann. chim. phys. [6] 12 p.. 1887.

[4]) Ber. 1873 p. 1238.

M. Rousset [1]) mentionne une séparation par une solution benzénique d'acide picrique; c'est seulement le produit β, qui forme une combinaison moléculaire avec l'acide picrique. J'ai exécuté la réaction de la manière suivante:

Un mélange de

chlorure de benzoyle	100 gr.
de sulfure de carbone	200 gr.
de chlorure d'aluminium	100 gr.

fut laissé en repos pendant une demi-journée, après l'on y ajouta 90 gr. de napthaline en remuant fortement. (La réaction se fait au grand jour.) La formation de gaz chlorhydrique commence de suite, et devient peu à peu plus intense, le ballon se chauffant en même temps. Le lendemain le ballon fut chauffé à 50° au bain-marie au jour, jusqu'à ce que la formation de gaz chlorhydrique eût cessée. Après on ajouta de l'eau, et le contenu du ballon fut chauffé dans une capsule de porcelaine; pendant le chauffage on n'observa point d'odeur de naphtaline. Le liquide brun sirupeux fut traité successivement avec de l'acide chlorhydrique, de l'eau, de la soude diluée, et de l'eau, en chauffant. Le lendemain la masse s'était solidifiée. Elle fut séchée et distillée dans une cornue [2]). Après quelque temps le distillat devenait solide. Toute la masse fut alors dissoute dans une bonne quantité d'alcool; une petite quantité de la masse solide étant introduite dans la solution, la cristallisation commença. (Il était nécessaire de bien envelopper de ouate le cristallisoir, sans quoi, le refroidissement se faisant trop vite, la phénylenapthylcétone se sépare à l'état liquide.) D'abord le produit α se cristallise en une masse compacte; puis le produit β se cristallise en une masse légère en aiguilles fines, qui se laissent facilement séparer du produit α

---

[1]) Bl. [3] 15 p. 71.

[2]) Puisqu'il se fit une légère décomposition vers la fin de la distillation, il serait peut-être recommendable d'exécuter la distillation à pression réduite.

avec une spatule. Les deux produits furent cristallisés séparément ce qui fit obtenir de suite:

phényle-α-naphtylcétone . . . . . 93 gr.

Tous les liquides-mères alcooliques furent réunis, et évaporés jusqu'à un petit volume. Par introduction d'une aiguille du produit β, l'on obtint encore une quantité de ce produit. Aussitôt la cristallisation du produit α commencée, le liquide fut transvasé. On obtint en tout en

phényle-β-naphtylcétone . . . . . 11 gr.

L'alcool fut ensuite enlevé par distillation, le résidu séché, pesé, et dissout dans un peu de benzène. Un poids égal en acide picrique fut dissout dans le benzène chaud, après quoi les deux solutions furent mélangées. La combinaison moléculaire du phényl-β-naphtylcétone et de l'acide picrique se cristallisa. Le produit α resta dissout dans la liqueur-mère benzénique.

Après la filtration à la trompe la combinaison moléculaire fut chauffée avec de l'eau et de la soude diluée, le résidu lavé avec de l'eau et recristallisé dans l'alcool. C'était le produit β qui se cristallisa.

Le benzène fut séparé de la liqueur-mère benzénique par distillation, le résidu lavé avec de la soude diluée et de l'eau, puis recristallisé dans l'alcool. C'est le produit α qui se cristallisa.

Le rendement total était alors:

en phényle-α-naphtylcétone . . .	128 gr.	ou 78.5 %
en phényle-β-naphtylcétone . . .	23 gr.	ou 14 %

c. à. d. un rendement total de 92.5 % calculé sur la quantité de naphtaline employée.

Puisque les deux phénylenaphtylcétones étaient encore légèrement teintées en jaune, elle furent distillées et recristallisées encore une fois, ce qui les rendait tout à fait incolores.

ıényle-α-naphtylcétone: pt. d. fus. 75°.5; pt. d. éb. 386° à 764 m.m. [1]); 225° à 12 m.m.
ıényle-β naphtylcétone: pt. d. fus. 82°; pt. d. éb. 398° à 754 m.m.

Cette méthode fit donc obtenir principalement le produit α. Puisque ce résultat diffère de ceux qui ont été obtenus antérieurement (où l'on obtint principalement le produit β) j'ai prié M. JAEGER de vouloir faire l'examen cristallographique du produit α et de comparer ses résultats à l'examen cristallographique du produit α, publié par M. MEIGEN. [2]) M. JAEGER a trouvé le produit identique à la phényle-α-naphtylcétone examinée par M. MEIGEN. L'identité se démontre par l'exposé suivant:

La symétrie est rhombique-bisphénoïdale.

$$a : b : c = 0{,}8192 : 1 : 0.8295.$$

Formes observées: {110}, {001}, {011}, {010}, {230}, K{221}.

Angles mesurés.	Calculés.
*001 : 011 = 39° 40½′	—
*110 : 1$\bar{1}$0 = 78° 39′	—
230 : 110 = 11° 38½′	11° 32′
230 : 010 = 39° 16½′	39° 19′
110 : 010 = 50° 45′	50° 40½′
010 : 011 = 50° 19½′	50° 19½′
001 : 221 = 69° 7½′	69° 6′
110 : 221 = 20° 52½′	20° 54′

Plan de clivage selon {100} et {001}.
Plan des axes optiques {001}.
Double réfraction négative; dispersion forte $\varrho > v$.
Habitus: court prismatique selon l'axe *c*.
{110}, {001}, {011} et {010} sont très-luisantes.
K {221} est plus terne, ainsi que {230}.
{110} est large, {010} bien développée.
{001} et {011} sont grandes.
K{221} est étroite {230} très-étroite.

---

[1]) Ces températures ont été déterminées avec un thermomètre de la maison W. NIEHLS, Berlin N. SCHÖNHAUSER ALLEE 171, qui d'après le fabricant donne de suite les températures corrigées.

[2]) MEIGEN, Zeits. f. Krystall. 31, 216; voir: JAEGER, Thèse, Leyde (1903), p. 119.

avec une spatule. Les deux produits furent cristallisés séparément ce qui fit obtenir de suite:

phényle-α-naphtylcétone . . . . . 93 gr.

Tous les liquides-mères alcooliques furent réunis, et évaporés jusqu'à un petit volume. Par introduction d'une aiguille du produit β, l'on obtint encore une quantité de ce produit. Aussitôt la cristallisation du produit α commencée, le liquide fut transvasé. On obtint en tout en

phényle-β-naphtylcétone . . . . . 11 gr.

L'alcool fut ensuite enlevé par distillation, le résidu séché, pesé, et dissout dans un peu de benzène. Un poids égal en acide picrique fut dissout dans le benzène chaud, après quoi les deux solutions furent mélangées. La combinaison moléculaire du phényl-β-naphtylcétone et de l'acide picrique se cristallisa. Le produit α resta dissout dans la liqueur-mère benzénique.

Après la filtration à la trompe la combinaison moléculaire fut chauffée avec de l'eau et de la soude diluée, le résidu lavé avec de l'eau et recristallisé dans l'alcool. C'était le produit β qui se cristallisa.

Le benzène fut séparé de la liqueur-mère benzénique par distillation, le résidu lavé avec de la soude diluée et de l'eau, puis recristallisé dans l'alcool. C'est le produit α qui se cristallisa.

Le rendement total était alors:

en phényle-α-naphtylcétone . . .	128 gr.	ou 78.5 %
en phényle-β-naphtylcétone . . .	23 gr.	ou 14 %

c. à. d. un rendement total de 92.5 % calculé sur la quantité de naphtaline employée.

Puisque les deux phénylenaphtylcétones étaient encore légèrement teintées en jaune, elle furent distillées et recristallisées encore une fois, ce qui les rendait tout à fait incolores.

ényle-α naphtylcétone: pt. d. fus. 75°.5; pt. d. éb. 386° à 764 m.m. [1]); 225° à 12 m.m.
ényle-β naphtylcétone: pt. d. fus. 82°; pt. d. éb. 398° à 754 m.m.

Cette méthode fit donc obtenir principalement le produit α. Puisque ce résultat diffère de ceux qui ont été obtenus antérieurement (où l'on obtint principalement le produit β) j'ai prié M. JAEGER de vouloir faire l'examen cristallographique du produit α et de comparer ses résultats à l'examen cristallographique du produit α, publié par M. MEIGEN. [2]) M. JAEGER a trouvé le produit identique à la phényle-α-naphtylcétone examinée par M. MEIGEN. L'identité se démontre par l'exposé suivant:

La symétrie est rhombique-bisphénoïdale.

$$a : b : c = 0{,}8192 : 1 : 0.8295.$$

Formes observées: {110}, {001}, {011}, {010}, {230}, K{221}.

Angles mesurés.	Calculés.
*001 : 011 = 39° 40½′	—
*110 : 1$\bar{1}$0 = 78° 39′	—
230 : 110 = 11° 38½′	11° 32′
230 : 010 = 39° 16½′	39° 19′
110 : 010 = 50° 45′	50° 40½′
010 : 011 = 50° 19½′	50° 19½′
001 : 221 = 69° 7½′	69° 6′
110 : 221 = 20° 52½′	20° 54′

Plan de clivage selon {100} et {001}.
Plan des axes optiques {001}.
Double réfraction négative; dispersion forte $\rho > v$.
Habitus: court prismatique selon l'axe *c*.
{110}, {001}, {011} et {010} sont très-luisantes.
K {221} est plus terne, ainsi que {230}.
{110} est large, {010} bien développée.
{001} et {011} sont grandes.
K{221} est étroite {230} très-étroite.

---

[1]) Ces températures ont été déterminées avec un thermomètre de la maison W. NIEHLS, Berlin N. SCHÖNHAUSER ALLEE 171, qui d'après le fabricant donne de suite les températures corrigées.

[2]) MEIGEN, Zeits. f. Krystall. 31, 216; voir: JAEGER, Thèse, Leyde (1903), p. 119.

Dans une publication récente: Zeits. f. Krystall. 42, 272, 273, (1906), M. Jaeger a prouvé, que, malgré l'analogie très grande des deux dérivés α et β, — analogie comparable à celle de deux corps isomorphes, — la très petite différence de symétrie cristallographique est suffisante, pour prohiber tout à fait la formation de cristaux mixtes entre les deux composants; la courbe de fusion binaire ne présente qu'un point eutectique à 53° C. Les substances fondues ensemble, possèdent une vitesse de cristallisation si petite, que la masse reste liquide pendant plusieurs heures, même, quand la phase solide s'est déposée partiellement. Aussi des dissolvants ordinaires, les deux combinaisons se déposent l'un auprès de l'autre, sans formation de cristaux mixtes.

Déventer, Mars 1907.

Laboratoire de chimie de l'école moyenne.

Notice sur la tétraméthyl (2.4.2′ 4′) benzophénone,

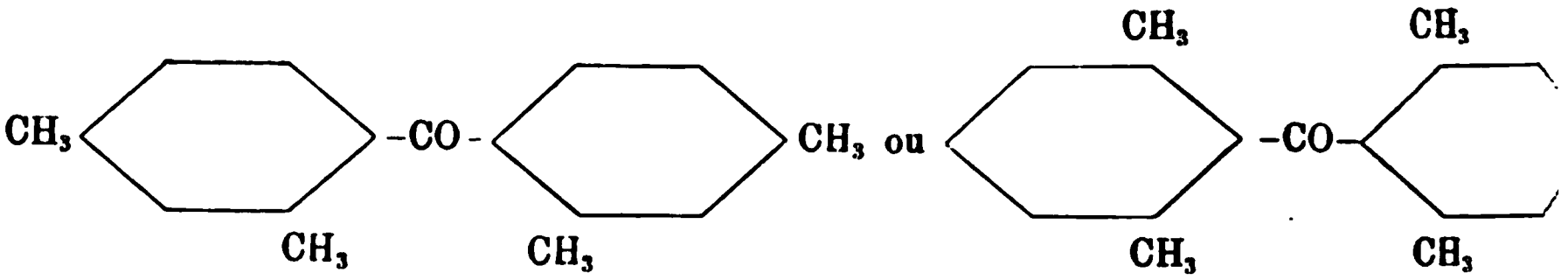
PAR *M.* J. BÖESEKEN.

Dans une communication antérieure (Ce Rec. 24, p. 1—5) j'ai démontré, que le m. xylène donne avec un excès de tétrachlorure de carbone, sous l'influence du chlorure d'aluminium, comme produit principal le dichlorure de tétraméthyle benzophénone qui, chauffé au bain-marie avec de l'acide acétique, est transformé dans l'homologue de la benzophénone. Restait encore à déterminer les places des quatre groupes méthyle.

Pour fixer la configuration d'une cétone aromatique on peut *a.* oximer la cétone; *b.* chauffer le mélange des oximes stéréo-isomères avec de l'acide sulfurique concentré à 150°-160°. Les oximes se changent d'abord par la migration de BECKMANN, en anilides puis celles-ci se scindent en acides benzoïque — et anilines substituées:

$$RC_6H_4C(NOH)C_6H_4R_1 \rightarrow RC_6H_4CONHC_6H_4R_1 + H_2O = RC_6H_4COOH + NH_2C_6H_4R_1$$
ou $$RC_6H_4(HON)CC_6H_4R_1 \rightarrow RC_6H_4HNCOC_6H_4R_1 + H_2O = RC_6H_4NH_2 + R_1C_6H_4COOH ;$$

on obtient donc un mélange de deux acides et de deux anilines qu'on peut séparer et identifier. Mais dans ce cas particulier on ne peut pas suivre cette méthode générale, parce que la cétone en question ne se laisse pas oximer (on ne peut non plus en préparer une hydrazone). Ces faits sont en accord avec une des configurations:



dont la première est la plus probable; les groupes en OO' empêcheront totalement la condensation avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine.

Pour prouver exactement la première configuration, je me suis procuré la cétone par une voie synthétique, qui ne laisse aucun doute sur les places des groupes méthyle, c. a. d. que je l'ai préparée par la décomposition du m. xylylate de chaux par la chaleur.

Voici le tableau des constantes des deux cétones qui prouve leur identité:

Tétraméthylbenzophénone	P. d. É.	Densité.	Indice de réfr. n_D	R. M. Calculé d'après LORENTZ
par CCl_4 et m. xylène	185° à 5m.m.	1.0506 à 12°. 1.0477 à 15°.	1.5876 à 12°.	76.2
par le m. xylylate de chaux.	188° à 7m.m.	1.043 à 15°.	1.5869 à 15°.	76.7

Calculé d'après constantes de Co (Z. f. phys. Ch) 77,1.

Cette cétone est en effet un bel exemple de la loi sur l'empêchement stérique de VICTOR MEYER, car elle n'est pas seulement indifférente envers l'hydroxylamine et la phénylhydrazine, mais elle ne se laisse pas non plus réduire par la poudre de zinc en solution alcoolique légèrement alcaline.

En bouillant dix heures avec ce réducteur on ne peut constater que la formation d'acide m. xylylique. La formation de cet acide donne du reste une indication de la présence du groupe $(CH_3)_2$ (2. 4.) C_6H_3CO.

Détails sur les expériences.

Pour préparer l'acide m. xylylique je suis parti de la diméthyl (2.4) acétophénone, qui à son tour s'obtient par le m. xylène et le chlorure d'acétyle par la méthode de FRIEDEL et CRAFTS de la manière qui est connue.

Quand on fait bouillir cette cétone avec du permanganate

de potassium en solution neutre ou légèrement alcaline on n'obtient que très peu d'acide m. xylylique. Le produit principal est l'acide méthylphtaléique (qu'on peut aisément identifier par sa transformation avec de la résorcine et de l'acide sulfurique en méthylfluorescéine et par l'éther diméthylique qu'on peut obtenir par l'alcool méthylique et HCl; il cristallise en de belles aiguilles au p. de f. de 71°). En outre il se forme de l'acide trimellithique (p. f. = 220°) par l'oxydation du deuxième groupe méthyle. Il est certainement très remarquable que sous l'influence du groupe $CO.CH_3$ les deux méthyle en o et p soient si facilement attaqués. Surtout quand on pense à l'oxydation extrêmement lente du m. xylène par le même oxydant, dans les dites circonstances.

J'ai donc exécuté l'oxydation de la cétone en deux fois; A. par l'agitation avec la quantité calculée (2 $KMnO_4$ pour une mol. de la cétone) d'une solution de permanganate diluée et froide, je l'ai converti en acide α-cétonique $(CH_3)_2C_6H_3COCOOH$.

B. Cet acide, que je n'ai pas isolé, fut oxydé (on employa la solution du sel de potassium, après l'avoir séparé par filtration à la pompe du peroxyde de manganèse et après l'avoir acidulé avec de l'acide sulfurique) avec une solution de hydroperoxyde selon la méthode de M. Holleman (Ce Rec. 23 p. 169. En versant un petit excès de cet oxydant goutte à goutte dans la solution de l'acide cétonique, chauffée au bain-marie, il se sépare sous dégagement de gaz carbonique de l'acide m. xylylique en belles aiguilles p. de f. 127°):

$$(CH_3)_2C_6H_3COCOOH + H_2O_2 = (CH_3)_2C_6H_3COOH + H_2O + CO_2$$

Le sel de chaux, chauffé dans le vide donne des quantités très médiocres de la cétone cherchée; j'ai tâché en vain d'améliorer le rendement en mélangeant le xylylate avec de la poudre de cuivre.

Par un accident arrivé pendant la distillation dans le

vide, la plus grande partie du corps purifié fut perdue; il ne m'en restait qu'environ un demi-centimètre cube. C'est pourquoi j'ai déterminé l'indice de réfraction. La quantité était trop petite pour la détermination de la densité suivant la méthode pycnométrique usuelle, j'ai donc suivi la méthode à suspension, en employant de l'eau distillée dans laquelle fut versée une solution saturée de NaCl, en agitant légèrement pour obtenir un liquide homogène sans que la tétra-méthyl benzophénone se divisât trop.

La densité de la solution de NaCl fut déterminée avec la balance de Westphal.

Je m'étais d'abord assuré avec le chlorobenzène qu'on peut obtenir ainsi des chiffres qui sont exacts jusqu'à $\pm$ 0.001 près.

Le chlorobenzène du commerce donnait 1,115 (15°); avec le pycnomètre de Sprengel 1.
La tétraméthylbenzophénone de CCl_4 1.047 „ ; „ „ „ „ „ 1.
„ „ du m. xylylate de chaux 1.043 „ .

Sur le point de solidification et la densité du phosphore blanc,

PAR *M.* J. BÖESEKEN.

Dans une recherche sur les états allotropiques du phosphore, il fallut purifier rigoureusement cet élément. Dans ce but j'ai chauffé le phosphore jaune du commerce de la manière usuelle avec le mélange chromique, jusqu'à ce qu'il fût parfaitement blanc et limpide.

Puis il fut séché dans le vide, d'abord à 40°—42° à l'état solide, puis à l'état liquide jusqu'à 80°; quelques degrés plus haut il distilla. Le phosphore, distillé et préservé à l'abri de la lumière dans des tubes évacués, est parfaitement blanc: après une exposition de quelques minutes à la lumière diffuse, il devient cependant déjà jaune clair.

Au moment que le phosphore solide séché se liquéfie dans le vide je pouvais toujours observer un fort bouillonnement et la déposition d'eau dans la partie froide du tube.

Le phosphore solide, purifié sous une couche d'eau, quoique séché quelques jours dans un exsiccateur évacué, contient donc toujours de l'eau. J'ai trouvé de 96.3—98.1 % phosphore, dans des morceaux d'origine différente.

On peut aussi montrer cette occlusion, quand l'eau sous laquelle le phosphore se solidifie est colorée en vert par le chrome. Au moment où la solidification a lieu, les mor-

ceaux de phosphore se colorent quelquefois beaucoup plus fort que la solution elle-même. Cette couleur change lentement en bleu, peut-être par la réduction du chromi en chromo.

Quoiqu'il en soit, comme on ne semble pas jusqu'ici avoir fait attention à cette occlusion d'eau, et que les constantes du phosphore solide sont probablement (v. ci d.) déterminées avec l'élément contenant de l'eau, j'ai déterminé le point de solidification et la densité du phosphore blanc pur et sec.

La purification fut exécutée de la manière décrite ci-dessus, en prenant soin qu'avant la distillation, par un échauffement prolongé du phosphore liquide à 80°, l'eau fût totalement éloignée; le récipient du phosphore distillé fut aussi bien séché. Le point de solidification de ce phosphore fut déterminé de la manière suivante. Un thermomètre à $^1/_{10}$ degré et verifié par la Reichsanstalt fut placé dans le tube contenant le phosphore récemment distillé de façon qu'on pouvait remuer le phosphore avec la boule. Ce tube pouvait être évacué; il fut placé dans un bain d'eau. Le phosphore fut liquéfié dans le vide à $\pm 47°$; alors je faisais baisser la température jusqu'à 43°.62, je remplissais le tube avec du CO_2 sec. Je prenais un petit morceau de phosphore pur et sec et restaurais immédiatement le vide en agitant avec le thermomètre; le phosphore se solidifiait très vite; la température maximum était 44°.76. Une deuxième expérience me donnait 44°.78 (j'avais laissé alors refroidir le phosphore liquide jusqu'à 41°.05).

Le point de fusion du phosphore blanc est donc **44°.77** (sous une pression de 8 mm.) Quand le tube était rempli avec l'acide carbonique sous la pression atmosphérique j'ai obtenu le même chiffre.

Puis j'ai déterminé le point de solidification en le liquéfiant sous une couche d'eau distillée; dans ces conditions j'ai obtenu le chiffre **44°.14.**

C'est presque ce même chiffre, e. a. d. **44°.17** et **44°.18**

qui a été donné par Desains (Ann. Ch. Ph. (3) 22 p. 432), qui l'avait aussi déterminé sous une couche d'eau. [1])

Hulett (Zf. phys. Chem. 28 pag. 666) donne 44°.10 (pr. = 1 atmosphère) il a déterminé le point de fusion sous des pressions différentes, le phosphore se trouvait toujours sous une couche d'eau. [2])

Il va sans dire qu'on ne peut rien déduire de cette petite dépression 44°.77—44.°14 = 0°.63, parce que c'est justement le phosphore solide qui s'empare de l'eau. Si le phosphore se solidifiait parfaitement sec, la dépression serait certainement beaucoup plus grande, car la dépression moléculaire du phosphore est considérable (Schenck et Buck B 1904 pag. 917) ont trouvé 332, calculé d'après $\frac{0.02\,T^2}{w}$ on trouve même ± 370.... 1% H_2O causerait donc déjà une dépression d'environ 20°.

La densité du phosphore pur fut déterminée par la méthode à suspension à 18.° Comme liquide j'ai pris de l'acide sulfurique d'une densité de 1.805 dans lequel fut versé de l'acide pur du commerce de 1 86 jusqu'à ce que les morceaux de phosphore qui étaient aussi limpides que possible nageaient au milieu du liquide. La densité fut déterminée avec la balance de Westphal. Ainsi fut trouvé **1,831.**

Dans ce véhicule le phosphore solidifié sous l'eau flottait à la surface; j'ai déterminé aussi la densité de celui-ci et trouvé 1.822—1.826.. moyenne.... **1.824.**

On ne pouvait pas espérer une grande différence, toute fois elle est très évidente;

Kopp a trouvé à 10°... 1.8262 ou 1.8265 dont 1.821 à 18° (Lieb. Ann. 93 pag. 109),

---

[1]) Person Ann. Ch. Ph. [3] 21 pag. 316 a séché le phosphore dans le vide, mais seulement à l'état solide, ce qui ne suffit pas pour éloigner l'eau occludée: il trouve donc aussi 44.°2 pour p. d. f.

[2]) Hulett observait une sorte de „cristallisation" au moment où le phosphore se liquéfie; peut-être ce phénomène fut-il causé par la perte d'eau pendant la transition: solide ⟶ liquide.

Pisati et de Franchis à 20° .... 1.823 ou 1.824 à 18°. (Ber. Chem. Gesel 8 pag. 70).

Schroetter (Ann. (3) 24 pag, 417 donne à 10° 1.826 à 1.840! Ces chiffres n'ont pas beaucoup de valeur, il trouve p. e. pour le phosphore liquide à 45°, 1.88 ce qui est beaucoup trop élevé.

Les chiffres des autres auteurs sont donc certainement déterminés avec du phosphore humide; quant aux constantes exactes du phosphore solide notamment la réfraction, la chaleur spécifique, le coefficient de dilatation, elles doivent donc être révisées.

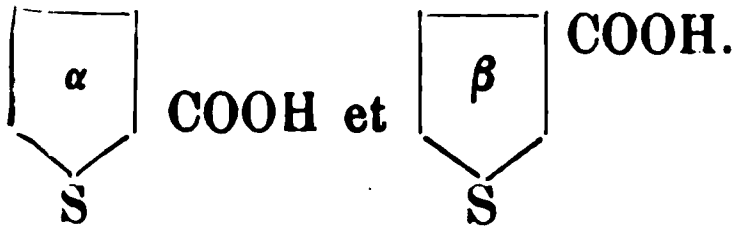
(Février 1907.)

2e Laboratoire Chimique de l'Université de Groningue.

Sur les acides monocarboniques du thiophène,

PAR *M.* G. L. VOERMAN.

D'après la théorie de structure, deux acides monocarboniques du thiophène peuvent exister, et V. MEYER et ses collaborateurs, qui ont étudié le thiophène et ses dérivés, ont découvert ces acides qu'ils ont nommés α et β,



Ils ont aussi décrit leurs propriétés.

Mais contrairement à la théorie, un troisième acide fut encore découvert, qu'on appela acide a. Cet acide a, quoique assez différent des deux autres, comme on peut le voir par comparaison des dates suivantes [1]):

Acide.	Point de fusion.	Solubilité.	
α	126°.5	57 (à 21°)	milligrammes dans 10 c.m³. de solution saturée.
β	136°	44.5 (à 18°)	
a	118°—119°	75 (à 17°)	

montrait dans quelques-uns de ses dérivés une telle analogie avec les mêmes dérivés de l'acide α, qu'on les prendrait pour des dérivés de cet acide α si en régénérant l'acide

---

[1]) Toutes les recherches de V. MEYER et de ses collaborateurs sont réunies dans: V. MEYER, „Die Thiophengruppe" Braunschweig 1888.

libre, on n'obtenait pas toujours l'acide *a*, dont les propriétés physiques diffèrent beaucoup de celles de l'acide *α*.

Cette analogie se manifestait surtout dans les points de fusion des amides, cyanures, amidoximes et phénylthionylurées, et dans la solubilité des sels de Ca, Ba, Zn, Pb et Ag.

De plus l'acide *a* ne changeait point en propriétés physiques en passant par quelques-uns de ces dérivés, ou par des cristallisations répétées.

Mais lorsque l'acide fut aussi obtenu en oxydant le thiotolène, $C_4H_3SCH_3$ du goudron, qui est notoirement un mélange des thiotolènes *α* et *β*, V. Meyer présumait que l'acide *a* était pourtant un mélange des acides *α* et *β*, et cette présomption devenait certitude quand, par une lente cristallisation d'un mélange de deux parties d'acide *α* et d'une partie d'acide *β*, on obtint un acide tout à fait identique à l'acide a.

Cet acide n'était donc pas un corps chimiquement pur; mais alors il restait incompréhensible pourquoi l'acide a ne pouvait pas être séparé dans ses composants. V. Meyer supposait que les acides *α* et *β* étaient peut-être isomorphes, et qu'ils pouvaient donc cristalliser ensemble dans toutes les proportions.

Et quant aux dérivés, il ne trouvait plus étonnant que la phénylthionylurée ou les amides avaient les mêmes points de fusion pour les acides *α* et *a*, parce qu'il trouvait que ces dérivés de l'acide *β* avaient aussi les mêmes points de fusion que les mêmes dérivés de l'acide *α*. Mais pour la solubilité, presque absolument égale, des sels de Ca, Ba, Zn, Pb, etc., il ne trouvait point d'explication parce que ces sels de l'acide *β* avaient une solubilité tout à fait différente.

Ces considérations de V. Meyer sont maintenant tout à fait insuffisantes à un point de vue physico-chimique, car il n'existe point de nécessité que deux corps, ayant les mêmes points de fusion, forment des mélanges avec les mêmes points de fusion, et d'autre part il est fort possible

que deux corps, à solubilité différente, forment un mélange ayant la même solubilité que l'un des composants.

De plus, en considérant les dates trouvées par V. MEYER pour les points de fusion des acides a, obtenus des divers dérivés, et les dates pour les solubilités des sels des acides α et a, on voit qu'il y a de petites différences qui font soupçonner qu'il n'a pas toujours eu entre les mains le même acide a.

Il semblait intéressant d'étudier ces acides et leurs dérivés à un point de vue physico-chimique, et d'examiner si la cause des particularités de l'acide a ne serait pas due à la formation d'une, ou de plusieurs combinaisons moléculaires ou à la formation de cristaux mixtes.

Dans ce mémoire on traite les acides libres; les dérivés n'ont pas encore été étudiés, parce que la quantité de l'acide β, nécessaire pour préparer ces dérivés, me faisait encore défaut.

Préparation des acides.

L'acide α fut obtenu par V. MEYER en oxydant l'α propiothiénone $C_4H_3SCOC_2H_5$ avec du permanganate de potassium; en partant de l'acétothiénone $C_4H_3SCOCH_3$ il résultait toujours un acide mêlé avec de l'acide glyoxylique $C_4H_3SCOCOOH$, dont la séparation était difficile.

Mais aussi en partant de l'α.acétothiénone on peut très bien obtenir l'acide α presque quantitativement en employant la méthode, donnée il y a quelque temps par M. HOLLEMAN [1]) pour oxyder le groupe — COCOOH en — COOH et $CO_2 + H_2O$ au moyen du peroxyde d'hydrogène.

L'acétothiénone elle même peut être obtenue par la réaction de FRIEDEL et CRAFTS en partant du thiophène et du chlorure d'acétyle comme l'a décrit V. MEYER [2]); on obtient le thiophène en distillant le succinate de sodium sec avec le trisulfure de phosphore, selon la méthode de M. M. VOLHARD et ERDMANN (Ber. 18, 454). L'oxydation de l'acétothiénone se

---

[1]) Ce Rec. 23, 169.

[2]) L'α.acétothiénone a un point de fus. de $+9°$.

fait alors en deux étapes et est effectuée de la manière suivante.

11,5 gr. de la cétone $C_4H_3SCOCH_3$ sont portés dans 1 litre d'eau avec 12 gr. de soude caustique; on additionne ensuite en portions et en agitant une solution de 40 gr. de permanganate de sodium, dissous dans 1 litre d'eau; l'addition est réglée de telle manière, qu'on introduit une nouvelle portion quand la couleur violette est transformée en vert. Alors on laisse en repos pendant la nuit; le lendemain on chauffe au bain-marie jusqu'à la disparition de la coulour verte. Le dioxyde de manganèse est séparé ensuite par filtration, le liquide est neutralisé avec de l'acide chlorhydrique, de sorte qu'il ne reste que faiblement alcalin, et concentré jusqu'à environ 250 cm^3.

Après refroidissement on ajoute au liquide 9 grammes de peroxyde d'hydrogène de 30%, dilués de leur propre volume d'eau [1]). On laisse quelques heures en repos à la température ordinaire et l'on chauffe ensuite quelques minutes au bain-marie en agitant.

En acidulant alors avec de l'acide chlorhydrique, l'acide α se précipite presque pur; de la liqueur-mère une petite quantité peut être obtenue par extraction avec de l'éther. En recristallisant l'acide dans l'eau chaude ou en le distillant dans le vide, on l'obtient tout à fait pur avec un rendement d'environ 9 gr. c'est à dire 80% de la théorie.

Point de fusion: 126°.2.

Analyse: 0.1784 gr. donnèrent 0.3229 gr. Ba SO_4.
Trouvé: 24.85% S.
Calculé: 25.0% S.

0.1348 gr. furent neutralisés par 10.6 c.m.^{3} de lessive 0.0996 N.
Calculé: 10.57 c m.^{3}.

Solubilité à 24°.9: 0.75% d'acide dans la solution aqueuse saturée.
(D'après V. Meyer à 21° environ 0.55%).

La détermination de la conductibilité électrique a donné les dates suivantes: (La conductibilité de l'eau qui n'était

---

[1]) Cette quantité est un peu trop grande, et peut être diminuée.

pas plus grande que 2.10^{-6} Ohms récipr. ne fut pas mise en ligne de compte).

v	μ	α	100k	
25	32.44	0.085	0.0314	
50	45.37	0.118	0.0319	
100	62.49	0.163	0.0319	
200	85.06	0.222	0.0318	$\mu_\infty = 382.7$
400	113.87	0.298	0.0315	
800	149.34	0.390	0.0312	

En moyenne: 0.0316

v signifie le volume dans lequel est dissout une mol. de l'acide,
μ signifie la conductibilité électrique moléculaire,
α signifie le degré de dissociation,
100k signifie la constante de dissociation, selon M. OSTWALD.

Auparavant M. OSTWALD [1]) a trouvé: 100k = 0.0302
M. BADER [2]) 100k = 0.0329.

Il ressort de toutes ces dates que mon acide α est pur, et sa préparation par voie synthétique garantit qu'il n'est point souillé avec l'acide β.

La préparation de l'acide β n'a pas eu de résultat aussi satisfaisant. V. MEYER préparait cet acide en oxydant le β-thiotolène $C_4H_3SCH_3$ à l'aide d'une solution diluée de permanganate de potassium; mais le rendement était toujours très mauvais, c'est à dire de 5 à 8 % de la théorie. J'ai tenté de diverses manières d'améliorer cette oxydation directe, en employant p. e. du permanganate d'autres concentrations, de l'acide nitrique dilué, de l'acide chromique en solution benzénique, du peroxyde d'hydrogène en solution neutrale, alcaline, acétique, etc., mais toujours le groupe CH_3 restait intact, ou bien il était oxydé mais en même temps aussi le noyau thiophénique. Enfin une méthode indirecte m'a donné des résultats un peu meilleurs.

En chlorurant le β. thiotolène on peut remplacer dans le

[1]) Ph. Ch. 3, 384.
[2]) Ph. Ch. 6, 313.

groupe CH_3 deux atomes d'hydrogène par deux atomes de chlore, qui à leur tour peuvent être substitués par un atome d'oxygène. On obtient alors une aldéhyde qui se laisse facilement oxyder. Mais malheureusement la chloruration ne se laisse pas effectuer si aisément; car bien qu'on introduise le chlore dans la lumière directe du soleil, à la température du thiotolène bouillant (114°) et avec addition de pentachlorure de phosphore comme catalyseur, c'est-à-dire dans des circonstances qui sont aussi favorables que possible pour diriger le chlore dans la chaîne CH_3, toujours une partie du chlore entre dans le noyau, et ne se laisse éloigner qu'en perdant une grande partie de la substance.

Ce phénomène, que des atomes d'halogène entrent très facilement dans le noyau et difficilement dans la chaîne latérale, semble être caractéristique pour les dérivés du thiophène. M. Opolsky, qui a étudié quelques-uns de ces dérivés halogénés dans le noyau, a aussi constaté ce fait. Il dit que ces dérivés ont un caractère hyperaromatique [1]).

Le β-thiotolène lui-même est obtenu en distillant le pyrotartrate de sodium sec avec du trisulfure phosphore, comme l'ont indiqué M. M. Volhard et Erdmann [2]). Il n'est point nécessaire d'opérer avec de petites quantités comme ils le prétendent.

Le β-thiotolène bouillant est chloruré dans la lumière directe du soleil et avec addition de 10 % de pentachlorure de phosphore; la chloruration est continuée jusqu'à ce que deux atomes de chlore soient introduits. Le produit de la réaction est alors chauffé avec du carbonate de calcium (3 fois le poids du thiotolène) et avec de l'eau (10 fois le poids) dans un bain d'huile de 130° pendant quatre heures dans un ballon à réfrigérant ascendant; l'aldéhyde formée est ensuite distillée avec de la vapeur d'eau et purifiée par sa combinaison avec le bisulfite. On obtient ainsi, si la

---

[1]) Centralblatt 1905, II, 1796.

[2]) B. **18**, 454.

chloruration a bien réussi, 5 gr. d'aldéhyde en partant de 10 gr. de thiotolène.

L'oxydation de cette aldéhyde est effectuée par du permanganate de potassium : 3 grammes d'aldéhyde sont oxydées avec 3.2 gr. de permanganate de potassium et 1.3 gr. de potasse caustique (80 %) dans $^1/_2$ L. d'eau en agitant, et à la température ordinaire. On laisse en repos pendant la nuit, on filtre du dioxyde de manganèse, et on précipite l'acide avec de l'acide chlorhydrique, après avoir concentré le liquide. L'eau-mère est encore extraite avec de l'éther. Le rendement est de 3 grammes, mais le produit contient aussi du chlore dans le noyau thiophénique. L'éloignement de ce chlore peut s'effectuer par traitement avec de l'amalgame de sodium (5 %) en solution aqueuse pendant 15 à 20 jours. Mais comme je l'ai dit antérieurement, la plus grande partie de l'acide se perd à cette opération, de sorte que le rendement en acide β pur ne dépasse pas 10 % de la quantité théorique, qu'on peut obtenir du thiotolène.

Recristallisé dans l'eau, cet acide forme de belles aiguilles scintillantes, qu'on n'obtient que quand l'acide est tout à fait exempt de chlore.

Point de fusion: 138°.4.

Analyse 0.1084 gr. donnèrent 0.1990 gr. de Ba SO_4.

Trouvé: 25.2 % S;

Calculé: 25.03 % S.

Solubilité à 25° : 0.43 % d'acide dans la solution aqueuse saturée.

(D'après V. Meyer environ 0.44 % à 18°).

Conductibilité électrique.

v	μ	α	100 k	
50	23.20	0.061	0.0078	
100	32.32	0.084	0.0078	$\mu_\infty = 382.7$
200	44.90	0.117	0.0078	
400	62.06	0.162	0.0078	
800	84.66	0.221	0.0079	

En moyenne: 0.0078

M. Lovèn [1]) a trouvé pour l'acide pur $100\,k = 0.0078$.

On voit que la place de l'atome de soufre plus loin du groupe carboxyle se manifeste clairement dans la constante de dissociation, qui dans ce cas est environ de 4 fois plus petite que pour l'acide α.

Détermination des courbes de solidification.

D'après les principes de la règle des phases il était vraisemblable que les anomalies, constatées par V. Meyer, trouveraient une explication par la formation de combinaisons moléculaires ou de cristaux mixtes des deux acides. Et en effet, par la détermination des courbes de solidification de mélanges des acides, j'ai pu démontrer clairement qu'une formation de cristaux mixtes a lieu.

Les points de solidification ont tous été déterminés de façon que le réservoir du thermomètre fût tout à fait entouré par la substance; celle-ci se trouvait dans des tubes minces qui trempaient dans un bain d'air, chauffé dans un bain d'huile à paraffine.

Les points de solidification initials s'observaient toujours très exactement à cause de l'effet calorique; ce n'était pas toujours le cas pour les point de solidification finals, mais en faisant fondre et solidifier plusieurs fois les mélanges, il était possible de fixer ces points de telle façon que l'incertitude n'est pas plus grande qu'un demi degré.

Les dates sont réunies dans la table suivante, et reproduites, grafiquement dans la fig. 1.

Points de solidification.

% α	% β	Point de sol. initial.	Point de sol. final.
100	0	126°.2	
99.1	0.99	125°.4	123°.9—124°.4
98.25	1.75	125°.1	
96.56	3.44	124°.6	123°.1—123°.6
94.30	5.70	124°.1	121°.0
93.60	6.40	123°.4	
90.60	9.40	122°.2	

[1]) Ph. Ch. **19**, 458.

% α	% β	Point de sol. initial.	Point de sol. final.
88.20	11.80	121°.3	± 118°
85.82	14.28	120°.3	± 116°.6
85.00	15.00	120°.1	
79.45	20.55	117°.7	113°.5—114°.
77.45	22.55	117°.2	112°—112°.6
75.30	24.70	116°.3	110°.8—111°.2
74.60	25.40	116°.0	± 110°.6
69.45	30.55	114°.3	110°—111°
66.20	33.80	113°.3	110°.5—110°.8
63.25	36.65	112°.5	110°.8
59.70	40.30	111°.5	110°.5
58.00	42.00	111°.0	110°.7
55.00	45.00	112°.6	110°.8
50.85	49.15	115°.0	110°.7
42.50	57.50	119°.6	110°.7
38.90	61.10	121°.2	111°.2
33.60	66.40	124°.0	116°.5—117°.5
23.80	76.20	128°.2	± 123.5
14.00	86.00	132°.6	129°.5—129°.8
5.40	94.6	136°.3	134°—134.3
0	100	138°.4	

Dans la fig. 1 la ligne la plus forte représente les points de solidification initials, l'autre les points finals.

Il résulte de ces dates qu'il se présente un point eutectique à 110°.8, avec une composition du mélange de 57.5 % d'acide α et 42.5 % d'acide β. La série des mélanges à l'état solide offre une lacune qui s'étend des mélanges avec 25 % d'acide β jusqu'aux mélanges avec 60.5 % d'acide β.

Les phénomènes de solidification qui se présentent dans ce cas sont donc les suivants:

Tous les mélanges de 0 % d'acide β jusqu'à 25 % d'acide β se solidifient graduellement, dans un certain intervalle de température, pour donner des cristaux mixtes homogènes de la même composition que le mélange dont on est parti. Tous les mélanges de 0 % d'acide α jusqu'à 39.5 % d'acide α présentent les mêmes phénomènes, mais les cristaux mixtes homogènes peuvent être dans ce cas d'un

autre type cristallin. Tous les mélanges compris entre 25 et 60.5 % d'acide β se solidifient finalement en formant mélange de deux sortes de cristaux mixtes, c'est à dire la composition 25 % β + 75 % α et 39.5 % α + 60.5 %

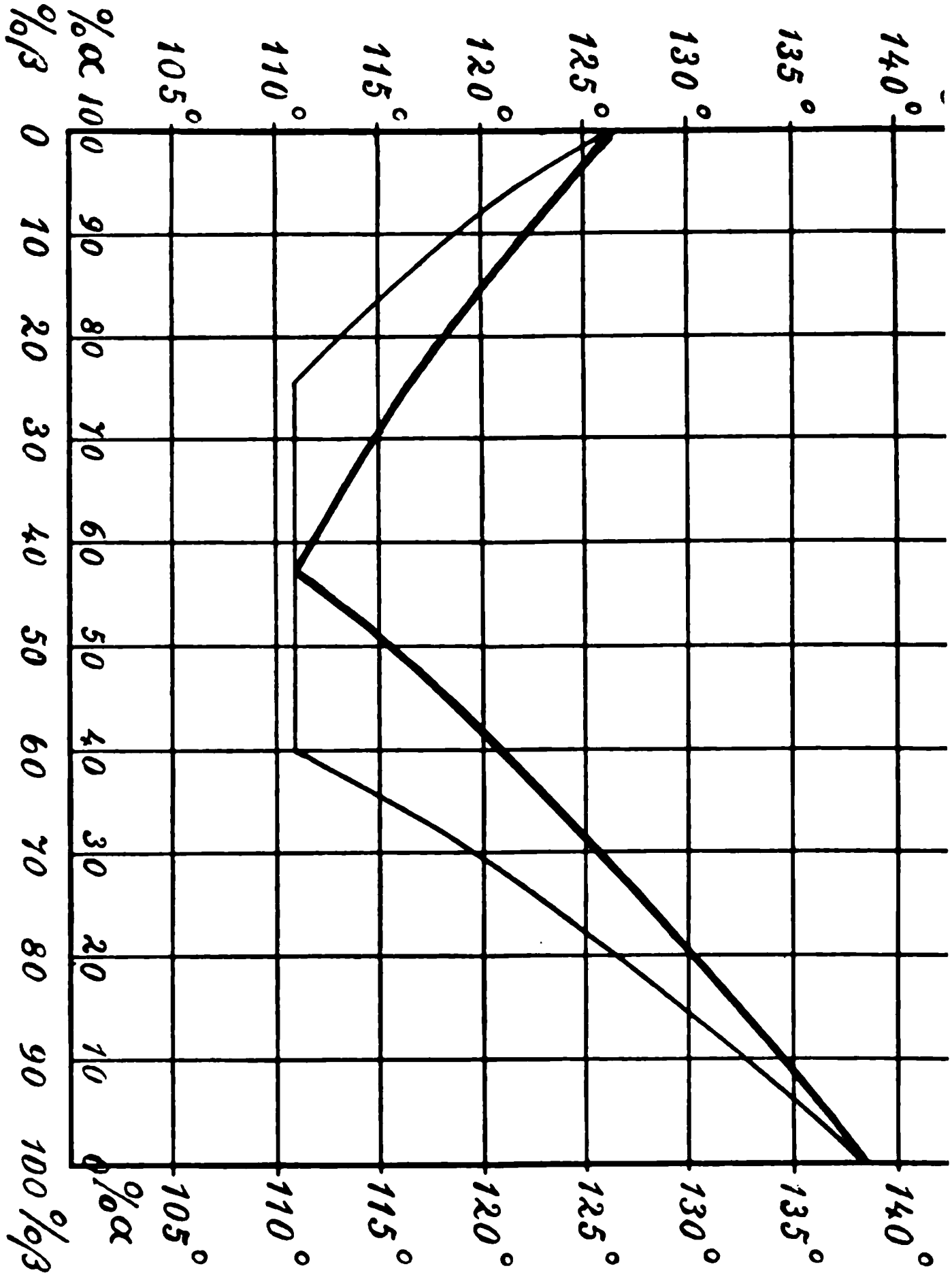


Fig. 1.

Examen cristallografique.

M. F. M. Jaeger, qui a eu la bienveillance d'exécut cet examen avec les acides et quelques mélanges, a obte des résultats tout à fait correspondants à ceux qui so déduits des courbes de solidification.

Voici sa communication:

„L'acide α cristallise des dissolvants ou de la masse fondue en aiguilles plus ou moins larges, qui ne sont ter-

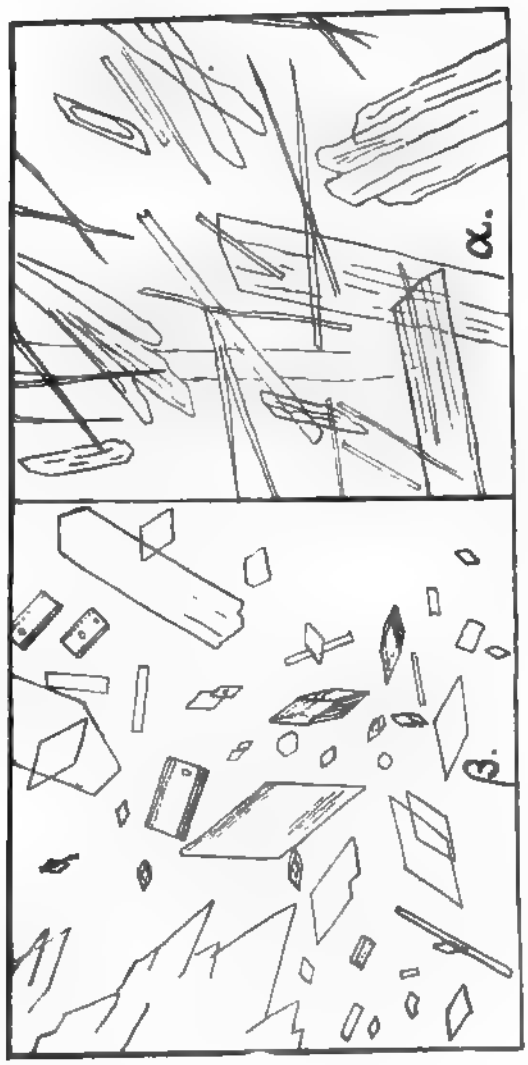


Fig. 2.

minées que rudimentairement, et pas à définir morphologiquement. Quoique les propriétés optiques indiquent la symétrie monoclinique, la circonscription a, çà et là, de la

ressemblance avec la symétrie triclinique. L'extinction optique est cependant perpendiculaire à la direction de la longueur des aiguilles. Contrairement à ce qui est le cas chez l'acide β, le plus petit axe d'élasticité optique coïncide avec la direction de longueur des aiguilles. Le plan des axes optiques est perpendiculaire à la longueur des aiguilles. Dans la lumière convergente on observe une hyperbole colorée très caractéristiquement, à environ $^2/_3$ du diamètre du plan visuel. La dispersion est très grande et $\varrho < v$; la réfraction double autour de la bissectrice est positive.

L'acide β cristallise facilement en forme de lames, exactement contourées. Dans la fig. 2 on voit comment se présentent les acides sous le microscope.

Les cristaux de l'acide β sont monocliniques, prismatiques; ils forment des combinaisons des formes: $\{001\}$ très prédominante, $\{110\}$ et $\{100\}$; l'angle d'inclinaison β diffère beaucoup de 90°, de sorte que les petits individus se présentent comme des rhomboèdres par développement égal de $\{110\}$ et $\{001\}$. Souvent les lames sont si minces, qu'on ne voit que le contour parallélogramatique, avec un angle aigu de 42° à 43°, épointé par $\{100\}$. En outre on observe des lames rectangulaires, formées par croisement de $\{100\}$, c'est à dire prolongation de l'axe b. Quoiqu' évidemment une autre forme, elles sont identiques aux formes parallélogrammatiques.

Le plan des axes optiques est parallèle à $\{010\}$, coïncidant avec la diagonale la plus grande des parallélogrammes, ou perpendiculaire à la direction de longueur des formes aiguillées. Dans la lumière convergente on voit une hyperbole avec des anneaux elliptiques au bord du plan visuel. Dispersion inclinée et très faible, $\varrho > v$, réfraction double négative. L'axe de longueur des parallélogrammes et la largeur des individus aiguillés sont les directions d'élasticité optique les plus petites.

L'acide β montre des couleurs d'interférence très vives, l'acide α des couleurs grisâtres, peu prononcées.

Quant aux mélanges, étudiés sous le microscope de cristallisation;

a. celui avec 61.6 % d'acide β ne montre que des cristaux du type β; il n'est pas invraisemblable qu'il se forme en même temps très peu de cristaux de la forme α;

b. mélange avec 42 % d'acide β montre principalement des cristaux de la forme α, mais aussi des parallélogrammes très petits, peu colorés, de la forme β. Les cristaux de la forme α sont tous positifs et $\varrho < v$;

c. mélange avec 35.5 % d'acide β: comme b;

d. mélange avec 22.5 % d'acide β ne montre que des cristaux de la forme α, aussi bien avec une réfraction positive que négative, mais toujours $\varrho < v$.

e. mélange avec 14 % d'acide β ne montre que des cristaux du type α, dispersion très grande, $\varrho < v$, réfraction double positive.

Conclusion: Ces acides forment une série de mélanges isodimorphiques, avec une lacune pour les teneurs de 22.5 % d'acide β jusqu'à 61 à 62 % d'acide β [1]). Les cristaux du type α deviennent de moins en moins positifs par l'addition de l'acide β, et tout près de la lacune même négatifs (comme l'acide β lui-même); ils gardent cependant la grande dispersion et $\varrho < v$, ce qui est très caractéristique pour l'acide α. Les cristaux du type β ont partout une réfraction double négative et une dispersion inclinée faible".

Conductibilité électrique des mélanges.

Il était possible que par la détermination de la conductibilité électrique de mélanges des acides on trouverait quelque indication d'une combinaison des molécules des

---

[1]) Cette petite différence entre la valeur déduite des courbes de solidif. et celle-ci peut être causée par un élargissement des limites de la lacune à des températures plus basses. Mais elle n'a point d'intérêt pour l'explication de l'acide a.

acides α et β en solution aqueuse. Dans ce but j'ai comparé les valeurs trouvées de μ (conductibilité moléculaire) avec celles de μ qui se laissent calculer de la composition connue d'un mélange et des valeurs de μ_∞ des acides α et β, en supposant que la loi de dilution de M. OSTWALD est applicable dans ce cas; ceci est vraisemblable les acides α et β étant des électrolytes faibles.

Le calcul se fait de la manière suivante.

Soit la quantité totale des acides AH et BH dans le mélange respectivement A et B (par unité de volume de la solution); la concentration des ions A et B resp. C_A et C_B, et soient les conductibilités maximales des acides AH et BH, μ_∞^A et μ_∞^B, alors la conductibilité moléculaire du mélange est exprimée par:

$$\mu_v = \frac{\mu_\infty^A C_A + \mu_\infty^B C_B}{A + B}$$

(v indiquant le volume de la solution dans lequel est dissous une molécule du mélange, donc $v = \frac{1}{A+B}$), car $\frac{C_A}{A+B}$ est le degré de dissociation de l'acide AH dans le mélange et $\mu_\infty^A \frac{C_A}{A+B}$ sa conductibilité moléculaire, et de la même manière $\mu_\infty^B \frac{C_B}{A+B}$ est celle de l'acide BH; leur somme donne la conductibilité du mélange [1]).

Pour les acides thiophéniques les valeurs de μ_∞^A et μ_∞^B sont identiques $= \mu_\infty$, donc $\mu_v = \mu_\infty \frac{C_A + C_B}{A+B} = \frac{\mu_\infty}{v}(C_A + C_B)$. Il s'agit maintenant de trouver C_A et C_B; ces concentrations sont calculables des équations suivantes:

$$\frac{C_A C_H}{C_{AH}} = K_A; \quad \frac{C_B C_H}{C_{BH}} = K_B; \quad C_H = C_A + C_B,$$

C_H indiquant la concentration des ions d'hydrogène du

---

[1]) Comparez WAKEMAN, Ph Ch. 15, 159.

mélange, C et C les concentrations des parties non dissociées des acides, et K_A et K_B les constantes de dissociation des acides AH et BH.

Les deux premières équations sont les expressions de la loi de M. Ostwald, la troisième indique que les concentrations des ions positifs et négatifs sont égales.

En substituant la valeur de C_H, et pour $C_{AH} = A - C_A$ et pour $C_{BH} = B - C_B$ on obtient:

$$\frac{C_A (C_A + C_B)}{A - C_A} = K_A \text{ et } \frac{C_B (C_A + C_B)}{B - C_B} = K_B$$

d'où il faut résoudre C_A et C_B. Une solution directe est impossible, mais par des substitutions successives des valeurs se trouvent. Ainsi ont été calculées quelques valeurs de μ_v et $\alpha = (C_A + C_B)\, v$, pour les concentrations $v = 100$ et $v = 200$.

Conductibilité électrique des mélanges.

Trouvé.				Calculé.			
				89 % α			
				11 % β			
v	μ	α	100K	C_A	C_B	μ	α
50	43.26	0.113	0.0288				
100	59.49	0.155	0.0286	0.001503	0.000052	59.51	0.156
200	80.94	0.211	0.0284	0.001018	0.000047	81.55	0.213
400	108.05	0.282	0.0278				
800	141.29	0.369	0.0270				
				66.66 % α			
				33.33 % β			
33.33	31.79	0.083	0.0226				
66.66	44.28	0.116	0.0227	0.001532	0.000214	44.55	0.116
100	± 53	± 0.139	interpolé	0.001226	0.000176	54.90	0.140
133.33	60.86	0.159	0.0226	0.001043	0.000155	61.13	0.160
200	± 71.60	± 0.187	interpolé	0.000829	0.000126	71.40	0.191
266.66	82.33	0.215	0.00221				
533.33	109.83	0.287	0.00217				
1066.66	143.38	0.375	0.00217				

{ 50 % α
{ 50 % β

v	μ	α	100K	C_A	C_B	μ	α
50	35.12	0.092	0.0185	0.001454	0.000403	35.52	0.093
100	48.52	0.127	0.0184	0.000991	0.000287	48.92	0.128
200	66.01	0.172	0.0180	0.000665	0.000206	66.59	0.174
400	88.58	0.231	0.0184	0 000438	0.000148	89.66	0.234
800	117.15	0.306	0.0170				

{ 29.6 % α
{ 70.9 % β

100	43.04	0.112	0.0143	0.000654	0.000460	42.64	0.111
200	58.63	0.153	0.0139	0.000434	0.000328	58.29	0.152
400	79.06	0.207	0.0135				
800	105.02	0.274	0.0130				

La concordance entre les valeurs trouvées et celles qui sont calculées est visible; ces acides obéissent donc très

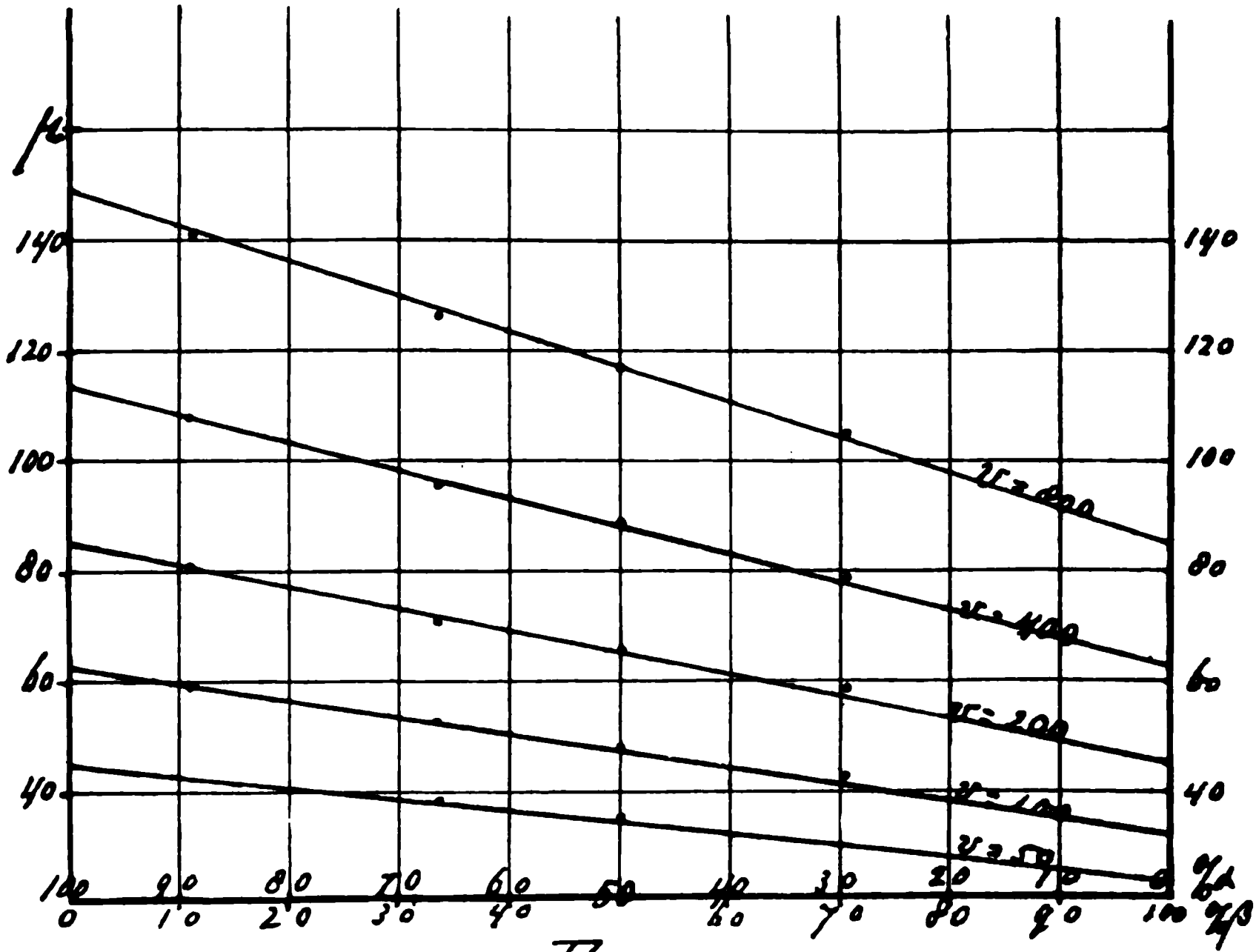


Fig. 3.

bien à la loi de dilution. De plus il s'ensuit qu'on n'en peut rien conclure quant à une combinaison des acides, parce qu'ils se comportent tout à fait comme deux acides faibles arbitraires. Aussi l'on voit dans la fig. 3, où sont dessinées quelques valeurs trouvées de μ, que, pour une même concentration, ces valeurs sont situées presque sur la ligne droite liant les valeurs de μ des acides α et β purs.

Il me reste maintenant à envisager si les résultats obtenus par V. Meyer trouvent une explication dans la formation de cristaux mixtes.

Il ressort de mes recherches que l'acide a, de V. Meyer, commençant à fondre à 115° et fondant tout à fait à 118°—119°, est un terme dans la série des cristaux mixtes se composant d'environ 82—83 % d'acide α et de 18—17 % d'acide β.

L'impossibilité de séparer alors l'acide a par des cristallisations n'a rien d'étonnant; chez les cristaux mixtes c'est un phénomène ordinaire qu'ils sont très difficiles à séparer. Toutefois la possibilité existe que par des cristallisations dans un autre dissolvant ou à une autre température, une séparation plus ou moins parfaite s'effectue. En effet, dans ce cas j'ai obtenu des indications qu'une séparation serait possible, car en recristallisant dans l'eau chaude un mélange de 85.3 % d'acide α et de 14.7 % d'acide β, avec un point de solidification de 120°.3, il résultait un mélange avec un p. de sol. de 121° 6, c'est à dire d'une compositon de 89 % α et de 11 % d'acide β. Cette observation n'est donc pas en concordance avec le résultat de V. Meyer, qui ne trouvait pas de changement par cristallisation Peut-être une différence de température de cristallisation, (V. Meyer ne mentionne pas la température), en est la cause. Mais aussi dans les dates de V. Meyer on peut trouver de petites différences dans les points de fusion de l'acide a régénéré de divers dérivés.

Une séparation serait aussi possible au moyen des sels,

car il n'est pas nécessaire que tous les sels aussi forment des cristaux mixtes. Il me semble que V. Meyer n'a pas essayé cette méthode, probablement parce qu'il a trouvé la solubilité de quelques sels de l'acide *a* presque égale à celle des sels analogues de l'acide α, et qu'il s'y attendait donc peu. J'ai essayé de séparer les acides par les sels de calcium; en partant d'un mélange de 70 % d'acide α et 30 % d'acide β j'ai obtenu, par cristallisation fractionnée, des mélanges variants de 60 % d'acide α et 40 % d'acide β jusqu'à 92 % d'acide α et 8 % d'acide β, mais je n'ai pas réussi à obtenir l'un des acides à l'état pur, parce que la quantité dont je disposais était trop petite.

Quand j'aurai obtenu une quantité suffisante d'acide β, j'espère être en état d'étudier quelques sels, et aussi quelques dérivés, surtout l'amide et la thionylphénylurée. Car dans ce cas V. Meyer a trouvé que les dérivés de l'acide α, β et *a* ont le même point de fusion. Probablement on aura ici aussi des cristaux mixtes, et, d'après l'égalité des points de fusion, avec une courbe de solidification continue.

Amsterdam, Janvier 1907.

Lab. de chimie organ. de l'Université.

Sur les éthers-sels des acides gras avec les deux Phytostérines de la graisse de Calabar, et sur les dérivés analogues de la Cholestérine, qui possèdent trois phases liquides stables,

PAR *M.* F. M. JAEGER.

---

§ 1. La présente publication donne les recherches [1]) que j'ai continuées sur les propriétés physiques et les transitions mutuelles des phases liquides anisotropes des éthers-sels de la cholestérine et de ceux des deux phytostérines (α- et β-), qui ont été extraites de la graisse de Calabar par M. WINDAUS à Fribourg (Brisgau). Je ne veux pas laisser échapper l'occasion de remercier à nouveau le savant nommé, qui m'a fourni si aimablement une assez forte quantité de ces deux substances, pour continuer mes recherches déjà commencées antérieurement.

Les transitions des phases liquides l'une dans l'autre, et celles, qui se rapportent au passage de l'état solide à l'état liquide et vice-verse, sont si remarquables chez les substances étudiées, qu'elle pourront peut-être éclaircir un peu les relations, qui existent entre les états solides et liquides de la matière en général, et aussi celles qui doivent exister entre les phases mentionnées et les phases liquides biréfringentes, encore si énigmatiques.

---

[1]) Voir: Ce Recueil T. 24, 334 (1906); Communiqué à l'Académie des Sciences d'Amsterdam (1906). Novembre p. 389 et p. 401.

De plus, j'ai pu constater chez les dérivés des acides gras à grand nombre d'atomes de carbone et de la cholestérine, plusieurs cas dans lesquels la substance cristallisée fond en plusieurs liquides successifs, qui sont tous en équilibre stable par rapport à la phase liquide isotrope, tandis qu'il y a une irréversibilité typique chez les transitions de phases, qui ont une valeur théorique considérable.

§ 2. En complétant la série des éthers-sels déjà étudiés, j'ai préparé par synthèse d'abord l'heptylate et le nonylate de la cholestérine. La série des éthers-sels est devenue par là complète jusqu'au caprate. En outre j'ai préparé encore le laurate, le myristate, le palmitate et le stéarate de la cholestérine; l'arachate ne pouvait pas être obtenu à l'état assez pur pour en publier les résultats de la synthèse. C'est parce que ce dérivé est insoluble dans presque tous les dissolvants organiques, sauf le chloroforme bouillant, que la purification n'a pas réussi.

Tous les dérivés mentionnés ont été préparés en chauffant pendant quelques heures, la cholestérine pure recristallisée avec les acides gras purifiés. On obtient des résultats fort bons, en éliminant l'eau dégagée au moyen d'évacuation, comme l'a décrit déjà M. Schey [1]), à l'occasion de la synthèse des triglycérides de ces mêmes acides gras.

C'est seulement en recristallisant les produits obtenus plusieurs fois dans des mélanges d'éther absolu et d'alcool, ou dans ceux d'acétate éthylique et d'alcool, qu'on réussit à obtenir les éthers-sels tout à fait purs. J'ai jugé les dérivés obtenus assez purs, quand les températures de transition ne variaient qu'entre des limites insignifiantes. En bouillant les corps synthétiques avec de l'alcali caustique en présence d'alcool, on peut régénérer la cholestérine et l'acide gras employé, ce qu'on peut vérifier au moyen du point de fusion.

---

[1]) Schey, Thèse. Leyde (1899). — Ce Rec. 18, 169.

§ 3. Les dérivés purs, obtenus ainsi, cristallisent d'une manière assez caractéristique, en montrant des paillettes très minces et luisantes comme des écailles de poisson. Surtout les myristate, palmitate et stéarate offrent cette sorte de cristallisation avec beaucoup d'éclat. Les laurate, heptylate et nonylate au contraire sont obtenus le plus souvent sous forme d'aiguilles luisantes allongées. Les écailles mentionnées ci-dessus sont extrêmement molles: elles se déforment très facilement et l'on peut courber les individus composants, sans qu'ils se séparent d'une manière brusque.

Je veux mentionner ici encore une fois, que quelques-uns de ces dérivés ont une importance physiologique, parce qu'on a constaté leur présence continuelle dans le sérum du sang de l'homme et de plusieurs animaux domestiques. [1]) Ainsi M. Hürthle a trouvé le palmitate et aussi l'oléate (pt. d. fus. 43° C.) de la cholestérine comme des éléments constants du sérum de l'homme, du cheval, du boeuf, du cochon et du chien; il est important de savoir, que le stéarate au contraire y fait toujours défaut.

Ainsi MM. Bondzynski et Humnicki [2]) ont démontré la signification de la cholestérine pour l'organisme animal. Les expériences faites montrent, que chez les animaux carnivores, la cholestérine offerte passe sans altération dans les excréments, tandis que chez les animaux, qui se nourissent de plantes, la cholestérine se transforme dans les intestins, et peut être retrouvée dans les rebuts, sous la forme de quelques dérivés cholestériniques très voisins, comme la coprostérine et la hippocoprostérine, qui ne sont probablement pas autre chose, que des produits hydrogénés de la cholestérine elle-même. Ces corps et leurs éthers-sels ne montreraient pas de phases liquides anisotropes.

---

[1]) K. Hürthle, Zeits. f. physiol. Chemie, **21**, 331 (1895).

[2]) St. Bondzynski et V. Humnicki, Z. f. physiol. Chem. **22**, 396 (1896).

§ 4. Les dérivés mentionnés de la cholestérine montrent pour la plupart plusieurs phases liquides, qui sont en équilibre stable par rapport à la masse fondue isotrope. Comme je l'ai dit déjà dans mon mémoire précédent, on a pu jusqu'aujourd'hui ne constater que deux phases liquides stables (LEHMANN) pour quelques-uns des éthers-sels déjà décrits par l'auteur. M. LEHMANN avait tout d'abord jugé stables les trois phases liquides du caprate; plus tard il a pu constater cependant, que l'une d'elles est en équilibre instable par rapport à la phase liquide isotrope. Dans les cas suivants au contraire, nous rencontrerons des corps homogènes, qui possèdent en réalité trois phases liquides, tout à fait stables, dont la dernière est isotrope, tandis que les deux autres montrent la double réfraction, déjà connue par les nombreuses expériences de M. LEHMANN.

Avant de donner les détails de ces recherches, je fais remarquer, qu'il est nécessaire d'étudier ces corps de deux manières assez différentes, tant dans leur méthode, que dans les résultats, qu'on peut obtenir souvent, en travaillant selon l'une des deux.

Les méthodes, dont je parle ici, sont la méthode microphysique et la méthode thermométrique. Quoiqu'elles servent souvent au même but, cependant elles donnent dans plusieurs cas des résultats qui ne sont pas tout à fait concordants les uns avec les autres.

La méthode thermométrique est indubitablement la meilleure, quand il s'agit d'étudier exactement les transitions des phases l'une dans l'autre de la manière quantitative; ici, le microscope ne peut que donner des résultats peu exacts. C'est parce qu'on peut faire varier les températures du corps d'une façon extrêmement lente, que la méthode thermométrique nous donne une image très parfaite et très sûre des phénomènes de transition des phases.

La méthode microphysique d'ailleurs, nous fait en outre connaître, au moyen du microscope, les détails intimes des transitions mentionnées parce qu'elle permet d'étudier les

phénomènes optiques, qui les accompagnent et les variations des espèces de molécules en transformation. Tout ce qu'on ne voit que d'une façon assez approximative dans les tubes de l'appareil thermométrique, on l'observe ici dans ses plus minutieuses oscillations, et c'est ainsi qu'on réussit souvent à prouver la vraie structure des phases changeantes.

C'est pour cela que j'ai employé les deux modes d'examiner les corps étudiés ici, et je puis confirmer, qu'en négligeant l'une ou l'autre il m'aurait été impossible de constater tous les détails remarquables des transitions observées.

§ 5. Conduite thermométrique des éthers-sels de la cholestérine.

Pour observer, j'ai employé dans ce cas un bain d'huile, dans lequel se trouvait un thermomètre assez exact pour régler la température du bain extérieur. Le tube, qui contenait toujours assez du corps fondu, pour que la masse entoure tout à fait le réservoir du thermomètre centigrade vérifié, était lui-même enfermé dans un tube de verre plus large, laissant ainsi un bain d'air entre la masse fondue et l'huile chauffée. Si on éliminait ce bain d'air, il ne serait pas possible de régler la température et ses variations assez exactement, pour voir tous les détails thermiques des transitions.

1. L'heptylate se comporte de la manière suivante: Comme il y a ici seulement des phases liquides anisotropes, quand on refroidit la masse fondue très brusquement au-dessous du point de solidification, le dérivé possède toute les allures déjà décrites pour le caprylate de la cholestérine. La phase liquide isotrope se solidifie brusquement à une température de 110.°5 C. Le point de transition pour la phase anisotrope labile n'est qu'un peu plus bas. La substance n'a plus de propriétés remarquables.

2. Le nonylate fondu possède à une température de 90° C. encore la consistance de la glycérine; la phase liquide est parfaitement claire et isotrope. En refroidissant,

on observe alors à 89.°5 C. une phase liquide anisotrope *B*, de couleur grisâtre; elle est stable par rapport à la phase liquide isotrope. Cette phase *B* devient de plus en plus sirupeuse, jusqu'à ce qu'elle se transforme à 72°.8 C. en une seconde phase liquide anisotrope *A*, qui a une double réfraction plus considérable. Cette transition est accompagnée constamment de phénomènes optiques superbes, surtout d'un éclat brillant de couleurs variées. Les trois phases liquides mentionnées sont stables par rapport de l'une à l'autre, dans les limites de température, qui sont spécifiques pour chacune d'elles. La phase liquide *A* devient alors, en baissant la température, de plus en plus épaisse, et se transforme enfin en une masse cornée diaphane sans qu'on puisse observer la moindre formation de cristaux. Après nombre d'heures, la masse est souvent encore dans cette condition. Alors il est absolument impossible de déterminer une température de fusion, pas plus que de solidification. La cause de ce phénomène est née de la propriété, propre à cette substance, de se laisser refroidir très loin au-dessous de son point de solidification. Comme l'examen microscopique a permis de le constater, ce n'est qu'après nombre d'heures que se produisent dans cette masse cornée, après une sorte de différenciation au moyen d'une gerçure, de nombreuses sphérolithes radiolées, envahissant d'une manière extrêmement lente toute la masse, qui enfin obtient ainsi un aspect blanc opaque. Les vitesses, avec lesquelles se meuvent les bords des sphérolithes, ne sont souvent pas plus grandes qu'environ 0.000035 à 0.000070 m.m. par seconde!

3. Le laurate de la cholestérine montre les phénomènes suivants: La substance fondue isotrope *L* possède encore à 100° C. la consistance visqueuse de la glycérine, tandis qu'elle augmente en refroidissant toujours plus en viscosité. A une température de 87°.8 C. ($= t_3$), on observe subitement une opalescence violette et verte, qui commence à la surface pour envahir bientôt toute la phase liquide. La masse encore translucide, semblable à la gélatine diluée,

à l'air d'une solution colloïdale coagulante, comme on l'observe p. e. dans l'acide silicique ou métastannique. L'opalescence est du même aspect que celle qu'on peut observer souvent avant le moment, où une seule phase liquide se sépare en deux autres. En baissant de plus en plus la température, la viscosité diminue rapidement, tandis que les couleurs d'opalescence disparaissent; la phase liquide devient de plus en plus opaque et a tout à fait l'aspect d'une émulsion à double réfraction. La viscosité est de même plus faible que celle de la phase liquide isotrope *L*. La phase liquide obtenue *A* se solidifie enfin à 82.°2 C. ($= t_1$), sous un dégagement de chaleur assez considérable; la phase solide sera discernée par *S*.

Quand on réchauffe au contraire la phase *S*, les transitions se manifestent d'une tout autre manière. La substance solide devient un peu molle, et se transforme enfin en une masse biréfringente épaisse et liquide, qui est identique à la phase anisotrope mentionnée ci-dessus *A*. Si maintenant on augmente la température alors la viscosité de la masse devient de plus en plus faible, et montre un minimum à environ 86° C. On n'observe rien d'une opalescence, comme en cas de refroidissement. Il est possible alors d'augmenter la température jusqu'à 90° C., sans que la phase liquide devienne translucide et isotrope. De plus, il semble souvent, qu'on voit se mouvoir dans le liquide des particules solides très petites. Enfin à une température de 90.°6 C. ($= t_s$), tout se transforme en une masse liquide isotrope et claire. L'examen microscopique a prouvé, qu'avant qu'on arrive à la phase *L*, on passe entre *A* et *L* par une deuxième phase liquide anisotrope et stable *B*, et qu'on peut réussir à conserver souvent quelques cristaux de *S* à côté du liquide *L*, quand le reste de *S* a parcouru déjà les phases *A* et *B*.

Ici on peut alors constater, qu'une substance *S* peut être chauffée au-dessus de son point de fusion, sans qu'elle se transforme en masse fondue.

Mais il faut remarquer, que la suite des températures de

transition est tout à fait incompatible avec tout ce qu'on devrait attendre dans des cas pareils suivant les théories dominantes, à moins qu'on ne veuille supposer, que la phase

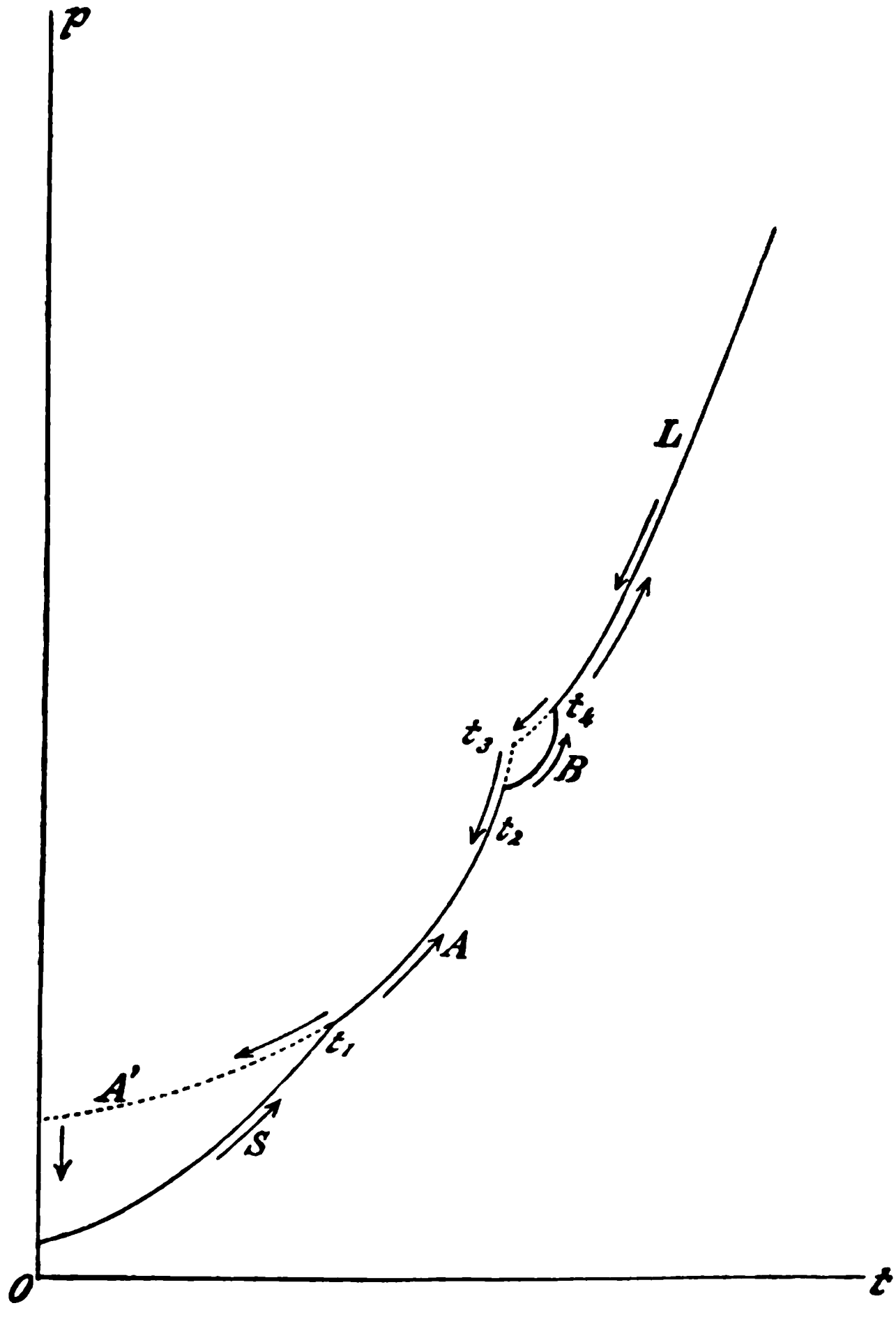


Fig. 1.

S se transforme en fondant, en des molécules tautomères ou qu'elle se dissocie partiellement en des molécules plus simples. Moi-même, je suis d'opinion, que des phénomène

de ralentissement jouent ici un rôle important; la possibilité de refroidir la phase *A* si loin au dessous du point t_1, comme je l'ai observé souvent, prouve assez clairement l'existence de ces forces retardatrices.

La conduite différente du laurate en chauffant la phase *S*, ou en refroidissant la phase *L*, se manifeste d'une manière assez claire, pour enlever tout doute quant à l'irréversibilité constante de ces phénomènes. (Fig. 1). Je reviendrai sur ce sujet en énonçant les résultats de l'examen microscopique de ces substances.

4. Le myristate à 85° C. possède encore l'aspect d'un liquide épais comme l'huile de paraffine. En refroidissant, la viscosité augmente, et l'on observe alors à 82.°6 C. la transition de la phase liquide isotrope en une phase anisotrope *A*, qui possède une double réfraction considérable et l'aspect d'une émulsion visqueuse. Cette transition est accompagnée d'une opalescence bleuâtre. La phase liquide *A* se transforme, à une température plus basse, en une masse cornée transparente, qui se comporte de la même manière que le nonylate. En chauffant la phase solide *S*, la substance ressemble au contraire plus au laurate, parce qu'elle peut se transformer ainsi, avant qu'elle arrive à la phase *L*, en un liquide anisotrope stable *B*, qui a la double réfraction plus faible que la phase *A*. La température de transition n'a pas de valeur bien déterminée; je la suppose à environ 80° C.

5. Le palmitate de la cholestérine fond à 80° C. en une phase liquide isotrope et claire, nommée *L*. Elle a la consistance d'un sirop de sucre. En refroidissant, la phase isotrope se transforme en une masse gélatineuse *A*, à peu près à 80° C., en montrant une opalescence verte, et possédant la double réfraction et un aspect assez translucide encore. La viscosité de cette phase diminue alors très rapidement en baissant la température; en même temps elle prend de plus en plus l'aspect d'une émulsion biréfringente. Elle se solidifie brusquement à 77.°2 C., en dégageant une quantité de chaleur très mesurable. Quand on commence

au contraire à fondre la phase solide *S*, alors dans ce cas aussi on peut parcourir une deuxième phase liquide anisotrope *B*, stable par rapport à la phase *L*. La température non mesurable, à laquelle cette transition a lieu, est estimée à environ 78° C.

6. Le stéarate ne montre pas de phases liquides anisotropes, au moins dans la condition d'équilibre stable par rapport à la masse fondue isotrope *L*. Celle-ci se solidifie à 81° C. brusquement en des cristaux *S* bien formés. En refroidissant la masse fondue très rapidement, on peut observer une phase liquide anisotrope labile, qui se transforme presque aussitôt dans les aiguilles ou les paillettes de la phase *S*. M. Lehmann m'a écrit qu'il a réussi à réaliser aussi dans ce cas une deuxième phase liquide anisotrope; mais celle-ci est, tout comme l'autre, en équilibre instable par rapport à la phase solide.

Le dernier terme de cette série montre alors des traits analogues à ceux, que nous avons constatés chez les premiers répresentants. Il est bien possible, qu'en augmentant le nombre d'atomes de carbone du radical de l'acide gras introduit, les phénomènes cités cessent de se manifester parce que la fonction de l'acide gras parviendra à dominer celle de la cholestérine elle-même à un degré tel, que les propriétés propres aux dérivés cholestériniques finiront par s'effacer tout à fait.

§ 6. Conduite microphysique de ces derivés.

Quand on fond un peu de laurate de cholestérine pur sur un porte-objet, on obtient une goutte isotrope claire qui, en la refroidissant manifeste les phénomènes décrits ci-dessous.

En premieur lieu on voit apparaître une phase liquide très épaisse, possédant la double réfraction intense, et brillant avec beaucoup de couleurs variées. Elle consiste en un amas de gouttes sphéroïdales grandes et biréfringentes, qui montrent toutes la croix noire des sphérolithes et qui, en les réchauffant et refroidissant tour à tour, confluent en une masse sirupeuse, possédant des couleurs d'interférence inten-

ses. Cette phase liquide dont la viscosité augmente graduellement, quand la température est abaissée, est celle, que j'ai désignée déjà par *A*. Quand on refroidit la masse, une structure montrant de petits grains, semble toujours exister, même quand aucun mouvement ne peut plus être constaté. Autour de cette masse grenue, une marge isotrope reste visible. Cette substance isotrope n'est cependant pas autre que la phase *A*. Elle semble isotrope, parce que les individus biréfringents uniaxes de la phase liquide sont orientés ici de telle manière que leurs axes optiques sont tous parallèles entre eux, et normaux au plan du porte-objet. Quand on remue cette masse „pseudo-isotrope", — comme dit M. Lehmann, — avec un fil de platine très fin, ou quand on couvre la masse à l'aide d'une mince petite plaque de verre, et qu'on presse celle-ci avec un pinceau, on peut observer des bandes luisantes par double réfraction, parce qu'on prohibe ainsi l'orientation parallèle des individus.

Les autres éthers-sels de la cholestérine manifestent de la même manière ce phénomène de „pseudo-isotropie" par l'homoeotropie des individus. Cette marge isotrope cristallise plus tard, aussi bien que la masse grenue centrale, et forme la même phase solide sphérolithique *S*. Entre les sphérolithes, qui se forment ainsi, on voit partout des courants de la masse pseudo-isotrope de la marge.

Quand on a laissé se solidifier toute la masse, et quand on la réchauffe alors très lentement, on la voit se transformer bientôt en phase liquide anisotrope visqueuse *A*, qui peut être reconnue aux couleurs d'interférence et aux courants lents. Après on observe subitement la transformation brusque en une seconde phase liquide anisotrope *B*, qui est de couleur grisâtre, et dont les individus sphéroïdaux sont beaucoup plus petits quoique souvent orientés par rapport aux précédents. Celle-ci se transforme bientôt en masse liquide isotrope *L*, qui est bien différente de la phase pseudo-isotrope de la masse *A*. Quand on refroidit alors la phase *L*, on n'obtient pas du tout la phase *B*, mais directement la phase

A. Ce n'est qu'un éclat grisâtre passager, qui indique la présence de *B* peut-être pendant un moment infiniment court; cependant elle n'est pas réalisable cette fois. En abaissant la température, on obtient alors la phase solide *S*, souvent en paillettes auprès des sphérolithes.

Si *S* n'est pas cristallisé encore tout à fait, et si on le réchauffe alors très lentement, la cristallisation déjà commencée ne cesse pas, mais les sphérolithes déjà formées s'accroissent au contraire avec une vitesse qui augmente énormément. Les cristaux de *S* poussent en avant de leurs faces limitantes la phase liquide *A* en courants intensifs. En augmentant la température avec précaution, on peut réussir souvent à ce qu'une partie des cristaux *S* passe par les phases *A* et *B*, tandis qu'une autre partie reste solide, même quand on a déjà obtenu la phase isotrope *L*. Alors on a réalisé le phénomène, que la phase solide est chauffée à quelques degrés au-dessus de sa température de transition, sans qu'elle soit transformée en masse fondue isotrope *L*.

Ces expériences prouvent que le laurate possède trois phases liquides stables, et en même temps, que la phase *B* n'est réalisable qu'en chauffant la phase solide *S*, tandis qu'elle ne se forme pas, quand on refroidit la phase liquide isotrope *L*.

Dans la figure 1 j'ai représenté ces faits par un diagramme schématique en p et t; les flèches donnent la direction des variations de la température. La phase *A* peut être refroidie très longtemps au-dessous de la température t_1; même à 15° C. on peut la conserver telle qu'elle est pendant beaucoup de temps. Cependant elle reste alors toujours un liquide très visqueux.

Le point de transition t_3 correspond à l'opalescence observée en refroidissant la phase *L*. Cette opalescence a donc lieu au moment, où la phase stable *B* est remplacée par la phase *A*, qui n'est pas encore stable alors. Ce fait sera peut-être plus tard d'importance pour éclaircir le phénomène analogue chez les phases liquides, qui se séparent en deux

phases de la même sorte, et pour la signification des phénomènes observés, quand une solution colloïdale se solidifie. La transition de la température t_3 a en réalité tout à fait l'aspect des phénomènes cités. Le point t_3 est situé près de 87.°8 C., tandis que la température t_5, jusqu'à laquelle on peut chauffer *S*, sans qu'il commence à fondre, est située près de 90.°6 C. La température de solidification t_1 est d'environ 82.°2 C.

Aussi dans le cas précédent, la transition en cristaux *S* ne peut pas être vérifiée comme ayant lieu continuellement. La vitesse, avec laquelle les transformations spéciales se manifestent, ferait conclure plutôt, que celles-ci auraient lieu discontinuellement. Cependant les transitions observées selon la méthode thermique ont tout à fait l'air d'être continues, peut-être parce que les effets caloriques sont très faibles dans chaque cas spécial. Les limites de température dont il s'agit, ne sont pas déterminables très exactement selon la méthode thermique, -- un fait, qu'on retrouve chez tous les corps étudiés ici.

§ 7. Le nonylate fondu et formant une masse isotrope *L* montre, après refroidissement de cette phase liquide, en premier lieu une phase liquide anisotrope grisâtre *B*, qui se transforme à une température plus basse en une deuxième phase stable *A*. Cette dernière est plus biréfringente que *B*; elle a une couleur blanc-jaunâtre, et montre souvent des nuances d'interférence intensives. La phase *A* est, comme dans le cas précédent, entourée d'une marge pseudo-isotrope. En abaissant la température, la phase *A* obtient une viscosité de plus en plus grande; cependant elle conserve une structure grenue et est sans aucun doute vraiment liquide. Dans cet état elle peut rester pendant bien des heures; alors on aperçoit des sphérolithes très petites, formées d'aiguilles très fines, groupées selon les rayons de la sphère. La vitesse de cristallisation est extrêmement minime. Dans ce cas, on peut aussi observer que cette vitesse augmente considérablement, en chauffant la masse partiellement cristallisée.

Quand on chauffe trop longtemps, les sphérolithes déjà formées fondent et forment un liquide anisotrope *A*; cependant les contours des sphérolithes sont conservés, et elles montrent encore la croix noire des sphérolithes solides, quoiqu'elles soient déjà essentiellement liquides. L'agrégation de ces cristaux sphérolithiques fluants ressemble beaucoup dans la lumière polarisée à une mosaïque multicolore.

En augmentant la température, les sphères liquides confluent en courants blanc-jaunâtre de la phase *A*, qui plus tard se transforme brusquement en *B*. Celle-ci donne naissance à une température plus élevée à la phase liquide isotrope *L*. Toutes ces transitions sont tout à fait réversibles; cependant la phase *A* peut être refroidie à un degré tel qu'on ne peut déterminer ni la température de solidification, ni celle de fusion. La solidification, surtout dans les masses liquides plus grandes, a lieu de la même manière que dans le cas du laurate. Il semble alors, que cette transition soit continue, mais on ne peut prouver cette hypothèse par voie expérimentale. Je fais remarquer qu'aussi dans ce cas décrit, les conditions métastables de la phase *A* sont éliminées par la formation des aggrégations sphéroïdales.

§ 8. Le palmitate se comporte d'une manière tout à fait analogue. Ici on a de la même façon trois phases liquides stables, dont deux sont anisotropes. Les limites de température, entre lesquelles chacune des phases est réalisable, ne sont que très peu éloignées l'une de l'autre. La cristallisation a lieu avec une vitesse considérable; les cristaux sont des aiguilles aplaties, mais en solidifiant la masse isotrope *L*, on obtient des sphérolithes radiales.

En chauffant les sphérolithes on obtient, aussi dans ce cas, une orientation précise des sphères liquides par rapport aux contours des sphérolithes solides disparues.

§ 9. Le stéarate ne possède que des phases anisotropes liquides instables par rapport à la phase isotrope, comme M. Lehmann me l'a écrit. La masse fondue *L* se solidifie, d'après mes expériences, d'une manière brusque en petites aiguilles

incolores, groupées en rosettes. La cristallisation est accompagnée de mouvements rotatoires à la surface du liquide *L*.

§ 10. Le myristate de la cholestérine se comporte en général, comme je l'ai décrit pour le laurate: la phase liquide anisotrope stable *B* n'est réalisable, qu'en chauffant la substance solide. Ce qui est surtout remarquable c'est la formation des individus liquides anisotropes sphéroïdaux de la phase *A*, et la superbe marge colorée, qui s'avance, quand la phase *A* se forme du liquide *L*. Cette phase *A* montre de plus le phénomène de la pseudo-isotropie d'une manière assez belle. Cependant il y a ici une différence importante avec le laurate, parce que la phase *A* se trans forme en *S* avec une vitesse, bien moindre que l'éther-sel mentionné.

Le myristate ressemble dans ces détails plus au nonylate. On voit les gouttes biréfringentes de *A* se diriger souvent selon des lignes courbes, qui prennent naissance dans quelques centres. Plus tard ces séries de sphères liquides sont transformées dans les rayons de la sphérolithe naissante.

---

§ 11. L'*α*-phytostérine de la graisse de Calabar est le produit principal de la phytostérine naturelle extraite, et en présente environ 90 % du poids. Ainsi presque toutes les propriétés, mentionnées dans mon travail antérieur, comme appartenant à la phytostérine de Calabar, restent propres pour l'*α*-phytostérine pure, qui a été identifiée à son tour avec la sitostérine du froment, etc., et qui est probablement la phytostérine la plus commune de la nature, et un ingrédient constant de presque toutes les huiles végétales.

C'est ainsi que la réaction microchimique, énoncée dans le mémoire cité [1]), reste tout à fait valable pour l'*α*-phytostérine, et même elle se manifeste avec le corps pur encore plus belle que d'abord. Les sphérolithes

---

[1]) Voir ma communication à l'Acad. d. Sciences d'Amst. (Nov.) 1906.

acquises, surtout quand elles sont très petites, montrent souvent les plus brillantes couleurs, et une croix colorée qui d'abord n'est noire qu'au centre de la figure.

Ces sphérolithes colorées, se touchaut, ressemblent souvent à un tapis multicolore. L'addition d'un peu de cholestérine conserve la forme sphéroïdale des cristaux; les couleurs cependant sont alors beaucoup plus faibles.

Le point de fusion 136° C., n'est qu'un peu plus bas que celui de la phytostérine naturelle, à s. 137° C. Non seulement, le point de fusion de l'α-phytostérine monte par l'addition de cholestérine, mais il monta également par l'addition d'un peu de la β-phytostérine de Calabar, qui fond elle-même à l'état pur à 170° C. Ce n'est donc pas seulement la cholestérine, qui forme une série continue de cristaux-mixtes avec l'α-phytostérine, malgré la différence de symétrie [1]) cristallographique des deux substances, mais aussi ce fait se présente entre l'α- et la β-phytostérine de Calabar. Dans ce dernier cas au contraire, l'examen microscopique ne peut pas constater de différence de symétrie cristallonomique entre les deux phytostérines. Elles se ressemblent à un tel degré, qu'il est impossible de les discerner l'une de l'autre par la méthode optique. Par conséquent on ne réussit pas à séparer les deux phytostérines, en recristallisant le produit naturel de Calabar, pas plus qu'on ne peut discerner dans le mélange les deux composants l'un auprès de l'autre.

M. Windaus les a séparé alors en bromurant le mélange naturel acétylé, dissout dans de l'éther, avec du brome dissout dans de l'acide acétique glacial. Comme l'α-phytostérine ne possède qu'une seule liaison double dans sa molécule, tandis que le derivé β en possède deux, les deux corps acétylés sont transformés ainsi en acétates de phytostérines bromurées, contenant l'un deux et l'autre quatre

---

[1]) Correction à la page 336 de mon mémoire: 4ième ligne en descendant, lisez: à la cholestérine employée.

atomes de brome. Le β-tétrabromoacétate de la phytostérine [1]) est beaucoup moins soluble que le dérivé dibromé de l'α-phytostérine: on les sépare alors facilement, et en faisant bouillir les deux substances obtenues pendant quatre heures avec du zinc pulvérisé et avec de l'acide acétique au réfrigérant ascendant, on obtient les deux acétates purs de l'α- et de la β-phytostérine, d'où, après le chauffage avec de l'alcali caustique, sont régénérées les phytostérines elles-mêmes. Alors on les purifie par recristallisations répétées avec un mélange d'alcool absolu et d'éther. [2])

§ 12. J'ai obtenu les éthers-sels des deux alcools de la même manière qu'antérieurement en employant le produit naturel de la graisse de Calabar. Les trois premiers représentants de chaque série ont été obtenus déjà par M. WINDAUS.

Les petites différences des points de fusion observées, ne résultent que de la méthode d'observation: M. WINDAUS a employé dans ses recherches des tubes capillaires, tandis que moi même j'ai fait usage de tubes plus larges, de sorte que la substance fondue entourait tout le réservoir du thermomètre. L'envoi d'un peu d'acétate pur de l'α-phytostérine, préparé par M. WINDAUS, a prouvé qu'en effet la cause n'est autre. Du reste, les différences ne sont qu'insignifiantes.

Les éthers-sels de la β-phytostérine, tout comme l'alcool lui-même, forment des cristaux beaucoup mieux développés que ceux de l'α-phytostérine. Les derniers se présentent toujours sous la forme de paillettes luisantes et très minces, qui se courbent facilement sous l'influence d'une pression faible. L'isobutyrate cristallise au contraire en aiguilles longues et fines, tandis que l'isovalérate, et mieux encore le valérate normal, forment des cristaux minces

---

[1]) La récherche crystallographique de ce corp sera publié plus tard dans le Zeits. f. Kristall.

[2]) D'après une communication privée de M. WINDAUS. L'examen des éthers-sels de la phytostérine naturelle décrite m'a prouvé de cette façon, qu'ils contenaient encore vraiment des dérivés de la β-phytostérine.

aplatis translucides, qui peuvent être discernés très facilement au moyen de la loupe.

§ 13. La description des phénomènes observés chez les dérivés des deux séries étant très longue, je décrirai en premier lieu la conduite des deux acétates α et β par

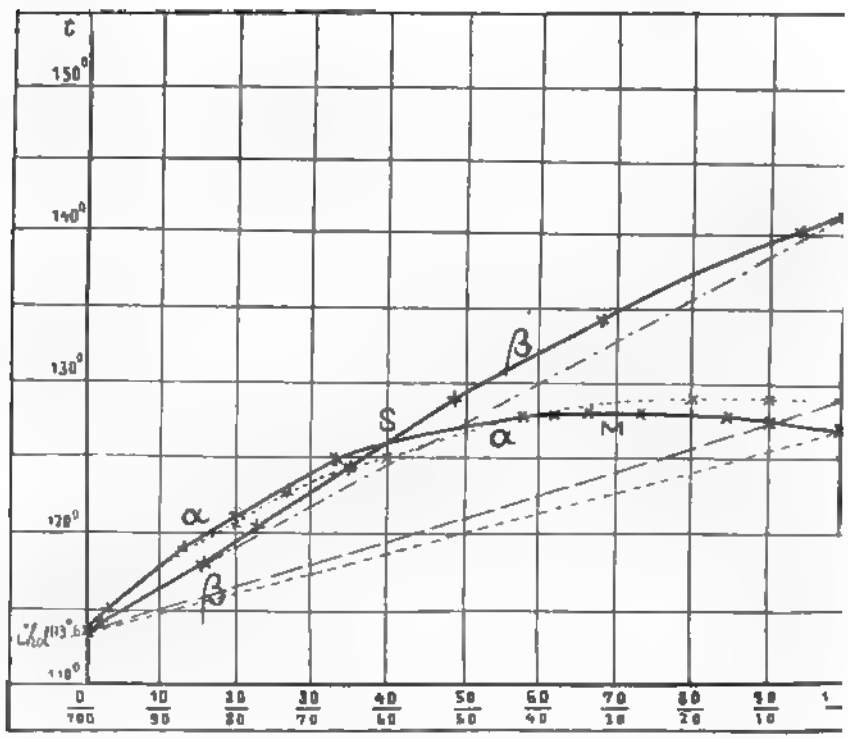


Fig. 2.

Courbes de fusion des mélanges de l'acétate de la cholestérine et des acétates des deux phytostérines.

rapport à l'acétate de cholestérine. J'ai énoncé plus tôt, que la courbe de fusion binaire des acétates de la cholestérine et des phytostérines végétales, ne peut servir à trouver les falsifications du beurre avec de l'huile végétale d'une manière quantitative, quand la falsification surpasse 40 % à 60 % de l'acétate de phytostérine.

Cependant la courbe de fusion trouvée est en réalité la courbe d'un mélange ternaire.

C'est pour cela que j'ai déterminé de nouveau les deux courbes de fusion binaires des acétates α et β avec l'acétate de la cholestérine. La figure 2 les présente toutes les deux, et j'ai reproduit aussi une fois celle de la phytostérine naturelle dans la même figure. On peut conclure des dates mentionnées ci-dessous, qu'en réalité la courbe binaire de l'α-dérivé ne diffère que peu de celle du produit naturel:

100 %	Acét. de cholest.	+ 0 %	Acét. d'α-phytost.	fondent à	113.°6 C.
96 %	„ „	+ 4 %	„ „	„	115°
86.4 %	„ „	+ 13.6 %	„ „	„	119.°1
79.5 %	„ „	+ 20 5 %	„ „	„	121.°3
66.6 %	„ „	+ 33.4 %	„ „	„	125°
50 %	„ „	+ 50 %	„ „	„	127.°1
38.3 %	„ „	+ 61.7 %	„ „	„	128.°2
33.3 %	„ „	+ 66.7 %	„ „	„	128.°3
26.4 %	„ „	+ 73.6 %	„ „	„	128.°3
15.5 %	„ „	+ 84.5 %	„ „	„	128.°2
10 1 %	„ „	+ 89.9 %	„ „	„	128.°1
0 %	„ „	+ 100 %	„ „	„	127.°1

Cependant il résulte de ces nombres, sans aucun doute, et j'ai verifié ce fait par des expériences répétées, que la courbe de fusion binaire des acétates de la cholestérine et de l'α-phytostérine, possède un maximum absolu très étendu.

Ce fait est important, car il prouve, que la détermination des falsifications par le point de fusion selon M. Bömer est douteuse, chaque fois, que la falsification surpasse environ 50 % de phytostérine, parce qu'il y a dans ces cas toujours deux mélanges, correspondant à la température observée. On peut conclure alors, que la détermination quantitative ne peut avoir lieu que de 0 % à 50 % du dérivé de l'α-phytostérine. Je remarque ici, que le fait d'un maximum observé (128.°3 C.) est relativement rare chez les courbes binaires, et qu'il peut

être expliqué au point de vue thermodynamique, en supposant que les corps employés ont à l'état solide des poids moléculaires multiples. [1])

§ 14. La courbe de fusion de l'acétate de la cholestérine avec celui de la β-phytostérine au contraire monte continuellement sans qu'il y ait ici un maximum absolu. Ci-dessous sont donnés les chiffres obtenus:

100	%	Acét. de cholest.	+	0	%	Acet. de β-phytost.	fondant à	113.°6 C.
96	%	„	„	+	4	%	„	„	„	114.°2
85.8	%	„	„	+	14.2	%	„	„	„	118.°
77.2	%	„	„	+	22.8	%	„	„	„	120.°5
65.1	%	„	„	+	34.9	%	„	„	„	124.°4
51.25	%	„	„	+	48.75	%	„	„	„	128.°7
31.4	%	„	„	+	68.6	%	„	„	„	134.°4
6	%	„	„	+	94	%	„	„	„	140°
0	%	„	„	+	100	%	„	„	„	141.°2

Comme les effets caloriques de la solidification sont très faibles, j'ai observé ici les températures, auxquelles disparaît la particule solide aperçue en dernier lieu.

J'attire l'attention sur ce fait qu'un mélange de 60 % d'acétate de cholestérine avec 40 % d'acétate d'α-, ou de β-phytostérine ont dans les deux cas, le même point de fusion: 126° C. Cependant le mélange des trois substances, comme on l'a entre les mains en employant le produit extrait directement de la graisse de Calabar, montre un point de fusion plus bas = 125° C; ce fait est en pleine concordance avec la théorie thermodynamique de ces phénomènes [2]).

§ 15. Les formiates, acétates et peut-être aussi les propionates des deux phytostérines ne montrent pas les phénomènes des phases liquides anisotropes.

---

[1]) Voir: Jaeger, Thèse, Leyde 1903. Le calcul thermodynamique est de M. Van Laar.

[2]) Il n'est pas possible de prouver la présence de la cholestérine à côté des phytostérines au moyen des réactions remarquables, qu'a énoncées M. Rakusin, dans la Chem. Zeitung. (1906). N°. 85. M. N. Schoorl et moi-même nous avons pu constater, que l'acide trichloracétique par exemple donne avec les trois alcools la même coloration,

Les points de solidification observés sont:

	α-Phytost.	β-Phytost.
Formiate:	102°.5 C.	125.°1 C.
Acétate:	127.°1 C.	141.°2 C.
Propionate:	107.° C.	123.° C.

Quand on détermine la température, à laquelle on voit la dernière particule solide se dissoudre dans la masse fondue, on trouve des valeurs un peu plus élevées, p. e., pour l'acétate: 128° C., pour le propionate: 108° C., etc. M. Windaus trouve: pour l'acétate 128°—129° C., pour le propionate 108°—109° C., etc.

Le formiate et l'acétate α fondus cristallisent sous forme de sphérolithes, comme l'α-phytostérine elle-même. Le propionate-α fondu et refroidi très vite dans l'eau froide, montre des couleurs brillantes, surtout quand la masse fondue se répand sur la paroi du tube en une couche très mince. Je croyais d'abord qu'il s'agissait ici de phases liquides anisotropes, qui sont en équilibre instable par rapport à la phase isotrope. Cependant l'examen microscopique prouva, qu'ici il n'y a pas du tout de phases liquides anisotropes, ou peut-être une seule, instable et de très courte durée, un moment avant la solidification du corps. De plus, les couleurs intenses restent dans la masse solidifiée pendant un temps indéterminé, et avec un tel éclat, qu'on ne doute pas, qu'il y ait ici un dérivé de la cholestérine-même.

J'ai pu découvrir la cause de ce phénomène extraordinaire en observant la paroi du tube aux endroits, où se présentaient les couleurs, et par la comparaison avec la masse fondue et solidifiée sur un porte-objet. Celle-ci montre en général un mode de cristallisation assez rare, qui est

---

c'est à dire un rouge-foncé. La seule différence se présente au commencement de la réaction: les phytostérines sont atteintes beaucoup plus lentement, tandis qu'au commencement elles montrent une teinte plus bleuâtre que la cholestérine. La couleur finale au contraire est dans les trois cas parfaitement identique.

reproduit dans la figure 3, et qui peut être le mieux comparé à la structure de quelques malachites de l'Ural, et à celle, que montrent beaucoup d'agates. La couleur ordinaire de l'ensemble à la lumière polarisée est d'un gris-faible; ce ne sont que les grandes sphérolithes qui montrent de temps en temps une croix noire peu foncée Aux endroits du tube au contraire, où les couleurs mentionnées sont les plus intenses, les sphérolithes sont réduites aux proportions les plus petites, à cause du refroidissement subit au moyen de l'eau froide; ces sphérolithes, mesurant de 0.5 jusqu'à 1.0 microns, se touchent. Chaque cellule, — car l'ensemble est parfaitement comparable à une structure organisée de petites cellules, — a le centre luisant par un ou deux points blancs, tandis qu'elle-même brille de couleurs diverses, partagées par une croix colorée rouge et violette. Ces sphérolithes possèdent un pouvoir rotatoire intense, qu'on peut observer en tournant le nicol, et en remarquant les variations de couleur de la croix au centre. Les sphérolithes sont lévogyres. Tout l'assemblage est analogue à l'image d'un caléidoscope, qui change de couleur et de configuration, en tournant le système des parties constituantes. Et c'est cet assemblage de très petites sphérolithes lévogyres, qui imite les phénomènes superbes, observés jusqu'ici seulement chez les dérivés des acides gras de la cholestérine, et chez les éthers-sels de ce corps avec l'acide cinnamique et l'acide oléique.

Fig. 3.

On pourrait en conclure qu'en réalité, les phénomènes des couleurs brillantes, appartenant aux dérivés fondus de la cholestérine, n'ont pour cause que la différentiation de la phase liquide en un amas de petites sphères liquides à double réfraction. Il en serait donc de même pour les phénomènes observés quand une solution colloïdale se solidifie,

ou quand une phase liquide se sépare en deux autres. Le formiate et l'acétate montrent des sphérolithes beaucoup plus larges, et une coloration plus faible.

§ 16. Dès le butyrate normal, les éthers-sels de l'α-phytostérine montrent le phénomène des phases liquides anisotropes dans des circonstances très favorables, et avec un aspect assez merveilleux. Comme dans le cas des éthers de la cholestérine, j'énoncerai en premier lieu la conduite

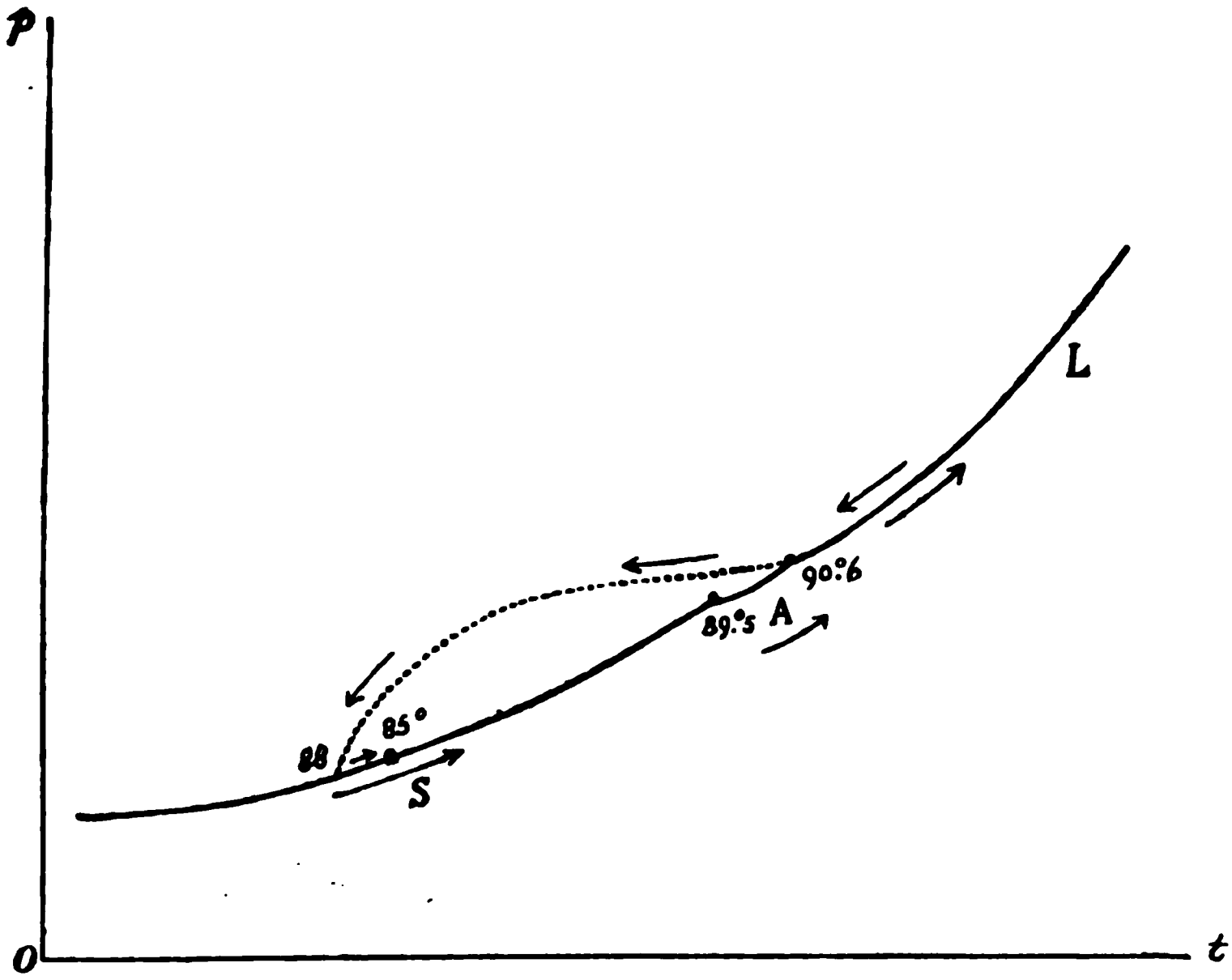


Fig. 4.

Diagramme schématique du butyrate de l'α-phytostérine.

de ces substances au point de vue thermique; ensuite je traiterai des phénomènes, observés au moyen du microscope de M. Lehmann.

§ 17. Propriétés thermiques des éthers-sels de l'α-phytostérine.

1. Le butyrate normal de l'α-phytostérine fond, en faisant monter la température très lentement, à 89°.5 C., et se transforme à cette température en un liquide opaque

et biréfringent *A*, dont la viscosité est assez grande pour diminuer rapidement avec l'augmentation progressive de la température. A 90.°6 C. cette phase liquide se transforme en un liquide isotrope parfaitement clair *L*.

Cependant, en refroidissant cette phase liquide finale *L* très lentement, la viscosité du liquide augmente de plus en plus, sans que l'isotropie et la translucidité de la masse disparaissent. A une température de 80° C., la phase liquide anisotrope et très visqueuse se transforme subitement en petits cristaux *S*, tandis que le dégagement considérable de chaleur fait monter le thermomètre jusqu'à 85° C. Dans toute la transformation de *L* en *S*, aucune phase liquide anisotrope ne s'est produite. En répétant cette double expérience, les résultats ont toujours été les mêmes; ce ne sont que de petites variations des températures limitantes, comme dans le cas des dérivés de la cholestérine, qui se manifestent dans les différents cas. En refroidissant la phase isotrope *L* très rapidement, on obtient une masse biréfringente, molle et très visqueuse, tandis qu'on observe une opalescence bleuâtre. Cette masse ne montre de traces de cristallisation qu'après un long temps.

2. L'isobutyrate de l'α-phytostérine fond de la même façon à 101.°4 C. et forme alors un liquide trouble et très visqueux *A*, qui prend en chauffant continuellement la consistance de l'huile de paraffine, pour se transformer en phase liquide isotrope *L* à 103.°2 C. environ.

Quand on refroidit au contraire ce liquide isotrope *L*, sa viscosité devient bien de plus en plus grande, mais la translucidité et l'isotropie de *L* se conservent entièrement. Alors la phase liquide anisotrope *A* apparaît à 80.°4 C.; quoiqu'elle soit identique à la phase *A*, mentionnée ci-dessus, la consistance est plus celle de la glycérine; à 73° C. cette consistance est semblable à celle du beurre mou, à 66° C. on ne peut mouvoir le thermomètre qu'à grand peine, tandis que la phase peut être tirée en fils visqueux et biréfringents. A 65° C. le thermomètre monte subitement jusqu'à 68.°8 C.,

et la masse se cristallise brusquement en aiguilles longues et fines *S*. En refroidissant la masse liquide isotrope très rapidement, on obtient une phase très visqueuse, biréfringente et opaque, sans qu'on observe de couleurs distinctes; cette masse molle ne cristallise qu'après bien des heures.

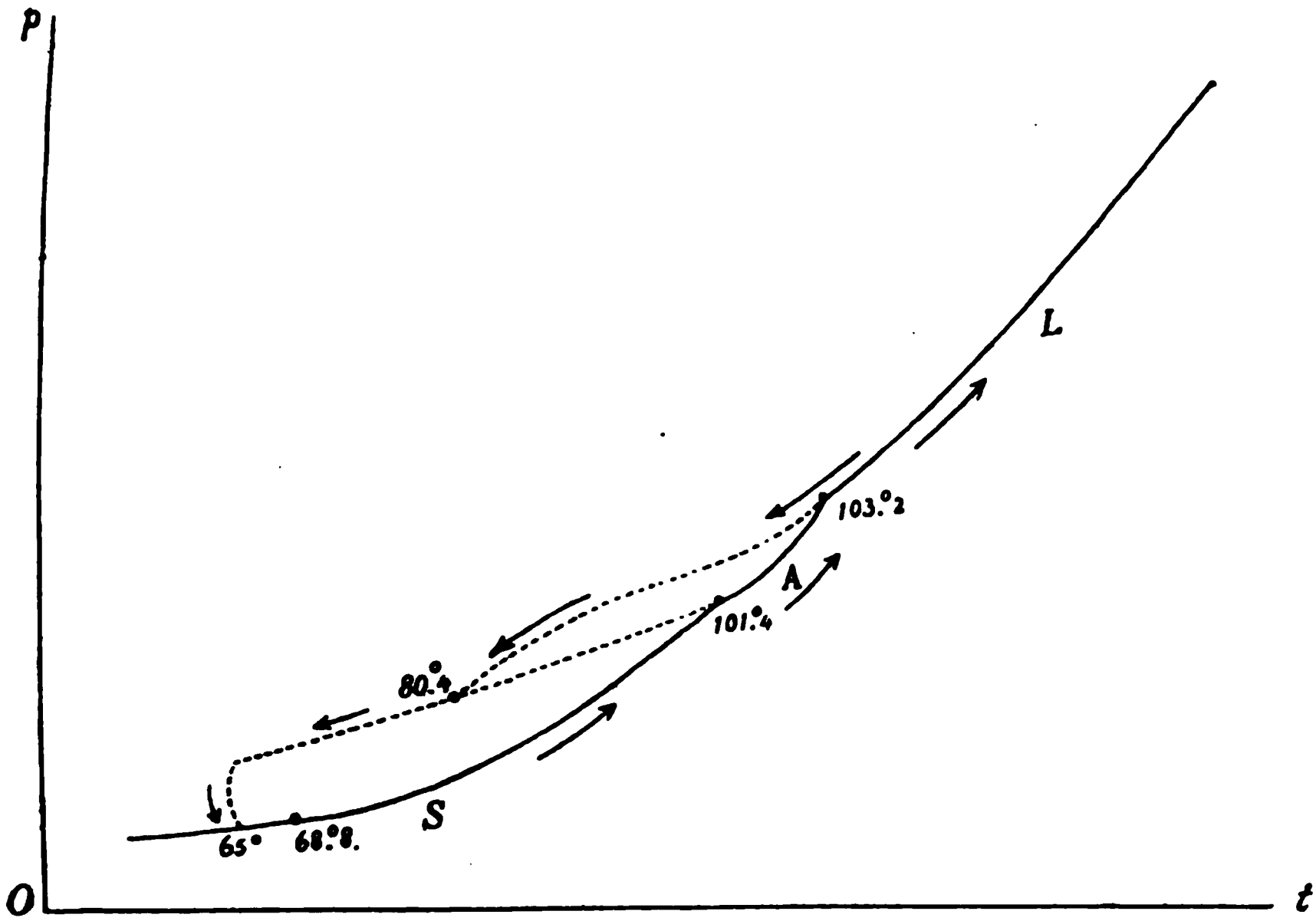


Fig. 5.

Diagramme schématique de l'isobutyrate de l'α-phytostérine.

3. Le valérate normal fond, en chauffant les cristaux *S*, mais pas à une température qu'on puisse déterminer assez correctement. Les cristaux *S* s'amollissent à environ 48° C.; à 54° C. la substance ressemble au beurre mou, à 80° C. elle est presque liquide et anisotrope, et à 85° C. elle est tout à fait transformée en liquide biréfringent.

Toutes ces transitions ont l'air d'être complètement continuelles. C'est à 97.°5 C., que la masse biréfringente devient claire et isotrope; alors elle a la viscosité de l'huile de paraffine.

En refroidissant au contraire la masse isotrope, la phase reste translucide jusqu'à 87.°3 C.; à cette température une phase liquide anisotrope apparaît, qui augmentant en viscosité pendant un abaissement de température prolongé, ne se solidifie pas à une température définie. A 80° elle ressemble au beurre mou, à 66° on ne peut presque plus la mouvoir et il est possible de la tirer en fils biréfringents visqueux. Quand on a atteint la température du laboratoire, elle ne se solidifie pas encore, et ce n'est qu'après vingt-quatre heures, qu'on peut constater la formation de cristaux solides. La substance alors n'a pas de point de fusion, ni de solidification.

4. L'isovalérate de l'α-phytostérine se comporte d'une façon tout à fait analogue au valérate. Aussi dans ce cas il n'y a pas de point de fusion ou de solidification déterminable. La masse s'amollit à 45° C. environ, et se transforme, en passant par l'état liquide anisotrope, à 81° C. en liquide isotrope et translucide. En refroidissant ce dernier il montre un commencement d'opacité à 78.°1 C.; le liquide anisotrope formé augmente toujours en viscosité, et ne se solidifie parfaitement au plus tôt qu'après vingt-quatre heures en cristaux solides.

5. Le caproate cristallise en aiguilles dures et luisantes incolores. En chauffant la phase solide S elle commence à s'amollir à 66° environ; cependant sa viscosité est encore si grande, qu'on ne peut pas la nommer liquide; à 73° C. elle est devenue tout à fait liquide et anisotrope, pour se transformer à 74° C. en liquide clair et isotrope L.

En refroidissant la phase L, elle est isotrope jusqu'à 66° C., où elle devient anisotrope; cependant elle n'est pas très visqueuse, tandis que la masse mentionnée ci-dessus acquise par le chauffage de S à 66° C., est rigoureusement visqueuse. Ainsi les forces de ralentissement, qui tiennent chaque phase dans l'état, qu'elle possède à un certain moment, se manifestent ici assez clairement. Le point de solidification est ensuite trouvé à 62° C.

6. Le caprylate s'amollit à 70° C. et se transforme ensuite en liquide biréfringent à 73° C. A une température d'environ 75° C. il devient clair et isotrope; alors il a la consistance de l'huile de paraffine. En refroidissant le liquide isotrope, il reste clair jusqu'à 65.°3 C., quand il se transforme en phase liquide anisotrope *A*. A 65° C. la solidification commence, tandis que le thermomètre monte jusqu'à 68.°5 C., la température réelle de solidification probablement.

7. Le caprate de l'*α*-phytostérine se colore après être chauffé, très rapidement par décomposition partielle. C'est pour cela, que les chiffres donnés ici, ne sont qu'approximatifs.

En chauffant la phase solide *S*, elle commence à s'amollir à 76° C.; à 77° C. elle est devenue liquide et anisotrope, pour se transformer à 79.°5 C. en un liquide isotrope et translucide. En refroidissant la phase isotrope, elle conserve sa translucidité jusqu'à environ 68° C., où elle se solidifie brusquement, en dégageant une quantité de chaleur considérable; le thermomètre monte alors jusqu'à 73.°8 C.

§ 18. Dans les deux figures (fig. 4 en 5), j'ai signalé la marche thermique décrite par voie graphique, en diagrammes schématiques de *p* et *t*, comme on les emploie ordinairement pour ce but; elles se rapportent au butyrate normal et à l'isobutyrate. De cette manière on peut constater facilement l'irréversibilité des phénomènes de transition.

De plus, chez les deux valérates, toute la conduite ne peut-être expliquée d'une autre façon, qu'en admettant un passage continu de l'état liquide à l'état solide, en réalisant un nombre infini de liquides anisotropes intermédiaires.

§ 19. La conduite microphysique des corps étudiés. Peut-être il n'y a pas de substances, qui montrent les phénomènes des phases liquides anisotropes d'une manière aussi complète et aussi belle. Chez le butyrate normal, les limites de température, entre lesquelles la phase liquide biréfringente est stable, sont très voisines, et c'est pour cela que je décrirai les phénomènes curieux pour le

valérate normal, en remarquant, que les autres dérivés ne diffèrent que par de légers détails, que j'énoncerai, quand cela me semblera nécessaire.

En étudiant les dérivés mentionnés selon la méthode microscopique il n'est plus possible dans la plupart des cas de constater de continuité des transitions. La cause du différent aspect de celles-ci dans ce cas et en travaillant selon la méthode thermique, ne peut-être expliquée autrement, que par l'impossibilité de régler les températures aussi bien en suivant cette méthode qu'en suivant la précédente. C'est pour cela, qu'on a cru que les transitions avaient lieu d'une manière brusque. Cependant, comme je l'ai dit déjà, le microscope complète les observations selon la voie thermométrique d'une façon si heureuse, qu'il ne faut pas méconnaître sa valeur.

§ 20. Quand on chauffe un peu de valérate normal ou d'isovalérate bien cristallisé sur un porte-objet et sans couvre-objet, jusqu'à ce que la substance soit transformée tout à fait en liquide isotrope, on observe, en refroidissant sous le microscope de M. Lehmann, les phénomènes suivants:

A une température peut-être distincte, la masse liquide isotrope se transforme en un amas de gouttes sphéroïdales d'un liquide biréfringent. Ces individus sont très grands, et montrent tous la croix noire des sphérolithes. Cependant ils confluent très facilement.

Les gouttes sphéroïdales sont souvent, surtout à des températures plus abaissées, de forme ellipsoïdale; elles montrent alors des anneaux ellipsoïdaux colorés, qui ont tout à fait l'aspect de lames cristallines uniaxes, taillées sous petite inclinaison à l'axe optique, ou de lames de cristaux biaxes, taillées sous un angle très petit à l'un des deux axes optiques.

Quand la masse liquide qui, entre les individus mentionnés est pseudo-isotrope, a obtenu une viscosité assez grande, le système des gouttes ellipsoïdales biréfringentes est presque

tout à fait immobile; tous les axes optiques excentriques sont orientés parallèlement dans chacune des gouttes, comme de petits aimants orientés fig. 6. En augmentant alors la température, on voit confluer toutes ces gouttes anisotropes en courants lumineux, possédant des couleurs d'interférence très vives; souvent on voit se former des cristaux fluants, qui montrent des limites polyédriques arrondies assez bien déterminables, tandis que les individus eux-mêmes ont l'habitus des cristaux aplatis de la phase solide *S*. [1])

La marge pseudo-isotrope de la masse surtout est très remarquable. Par le mouvement du couvre-objet ou en remuant la marge au moyen d'un fil de platine très fin, on observe des courants biréfringents dans cette masse visqueuse, et les traces huileuses, déjà observées par Reinitzer chez le benzoate de la cholestérine. Par des chauffages et des refroidissements répétés et alternés, on peut réussir à transformer toute la phase anisotrope en ce liquide pseudo-isotrope. La phase liquide anisotrope a, chez les deux valérates, une tendance indubitable à s'orienter dans cet état pseudo-isotrope; je crois qu'il n'y a pas d'exemple connu jusqu'ici, qui soit meilleur pour démontrer cette propriété remarquable des phases liquides anisotropes.

En augmentant la température de plus en plus, on voit se mouvoir les cristaux liquides aplatis, décrits ci-dessus. Ils se trouvent dans un amas de sphères liquides biréfringentes, dont fréquemment les dimensions sont assez grandes. Les plus grands d'entre eux sont souvent des mâcles ou plûtot des agrégations sphéroïdales de plusieurs individus liquides plus petits, qui montrent leurs contours, même dans les limites sphéroïdales de l'agrégation totale. Quand

---

[1]) M. Lehmann, dans son ouvrage sur les cristaux liquides, juge ces formations, comme étant des „perturbations locales" dans la surface des gouttes libres. Cependant la possibilité de rouler ces individus de telle manière, que l'axe optique devient oblique au plan du porte-objet, prouve assez clairement, à mon opinion, qu'il faut expliquer le phénomène comme je l'ai fait dans ce mémoire.

a température augmente, ces agrégations multiples se séparent en sphères biréfringentes composantes. Autour d'une bulle de gaz, ces sphères liquides se rangent souvent en forme d'anneaux. A une température plus élevée, les individus sphéroïdaux deviennent continuellement de plus en plus petits: ils disparaissent enfin dans la phase liquide vraiment isotrope *L*, souvent en éclatant comme les bulles

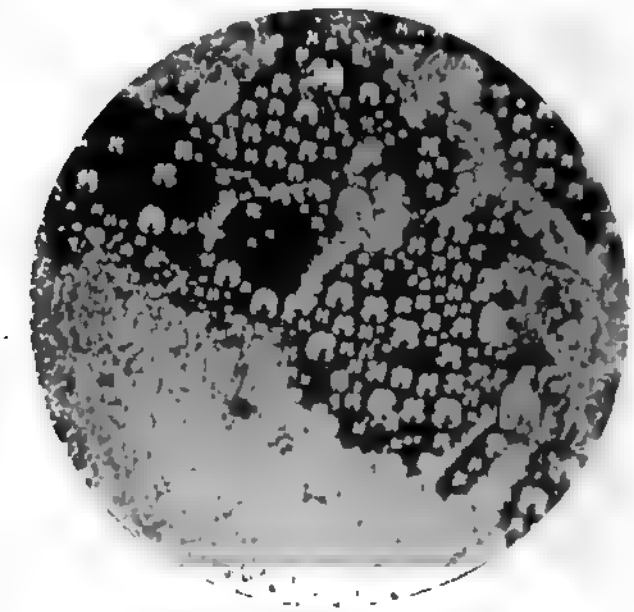


Fig. 6.
Isovalérate de l'α-phytostérine.
Cristaux liquides dans la fusion pseudo-isotrope, entre nicols croisés.
Temps d'expos: 20 Min.

de savon trop gonflées; c'est comme s'il y avait une force expansive, qui les fait éclater. On voit aussi souvent diminuer seulement les dimensions des sphères, qui deviennent en même temps plus grisâtres, enfin noires, pour disparaître dans la masse isotrope, peut-être après avoir été elles-mêmes vraiment isotropes un petit moment avant. Il faut remarquer, que les sphères biréfringentes sous l'influence de la chaleur, se tournent en sens droit et gauche, tandis

qu'elles subissent en même temps une torsion, comme on peut l'observer à la déformation de la croix noire en courbes de spirale.

§ 21. En refroidissant la masse fondue isotrope, celle-ci change en un nombre très grand de sphères liquides anisotropes, qui confluent en quelques endroits du champ en cristaux liquides aplatis. En abaissant de plus en plus, la

Fig. 7.

Isobutyrate de α'-phytostérine.
Cristaux liquides dans la masse fondue pseudo-isotrope; en bas, les aiguilles de la phase solide. Expos: 15 Min.

température, ces cristaux se conservent pendant quelque temps, tandis que les sphères libres se combinent aussi à ces cristaux liquides. Cette agrégation colorée par interférence devient de plus en plus visqueuse; la viscosité augmente continuellement, tandis que l'aspect devient plus grenu. Dans cet état la phase peut se conserver pendant nombre d'heures; elle est cependant toujours liquide, mais très visqueuse, comme on peut l'observer en remuant le

couvre-objet. La marge pseudo-isotrope montre alors de fines lignes courbes, possédant une biréfringence faible. Enfin cette marge passe, elle aussi, à l'état grenu, et après, toute la masse cristallise avec une extrême lenteur, en un amas de paillettes minces et d'individus sphérolithiques.

§ 22. Quand la phase, solidifiée pendant quelques heures, est chauffée très prudemment, on réussit souvent à conserver les cristaux solides *S* pour une petite part auprès de la phase liquide isotrope *L*, tandis que l'autre partie de *S* a subi déjà toutes les transformations décrites, à. s. en *A* et après en *L*. Alors on a le cas analogue du laurate de la cholestérine, etc., à. s. le chauffage de *S* au-dessus du point de transformation le plus élevé, sans que la phase *S* passe à l'état liquide. Les autres éthers-sels montrent également ce phénomène.

§ 23. Le caproate de l'α-phytostérine montre aussi le phénomène des cristaux fluants. En chauffant la phase cristallisée *S*, on n'aperçoit que très peu, souvent même pas du tout, la phase liquide anisotrope. En refroidissant le liquide isotrope *L* au contraire, on obtient aisément les petites sphères biréfringentes liquides, dont chacune possède la croix noire. On observe aussi en même temps un amas d'innombrables cristaux confluants de forme arbitraire; leur agrégation donne en refroidissant la phase l'aspect d'une structure grenue. Quand la phase liquide anisotrope *A* mentionnée est refroidie pendant quelques minutes jusqu'à la température du laboratoire, alors un grand nombre de cristaux hémisphéroïdaux se forment, qui augmentent très rapidement, et envahissent toute la masse liquide, y compris la marge pseudo-isotrope, qui ne fait jamais défaut dans ce cas, comme chez les autres éthers-sels de la série.

§ 24. Le caprylate se comporte aussi de la manière, décrite pour la substance précédente. En chauffant la phase solide cristallisée *S*, il n'y a pas beaucoup à voir de la phase liquide anisotrope *A*; mais celle-ci est toujours présente, quand on refroidit la masse liquide isotrope *L*. Les individus

sphéroïdaux montrent toujours la croix noire, et souvent les anneaux colorés et la croix des lames cristallines aniaxes, taillées perpendiculairement à l'axe optique. La masse pseudo-isotrope entre ces sphères biréfringentes donne alors naissance à un grand nombre de sphérolithes, qui envahissent toute la phase liquide. Pendant cette transformation, le liquide pseudo-isotrope montre des courants intenses, qui se dessinent souvent par une faible biréfringence. Dans tous les cas, aussi chez la substance suivante, comme pour le caproate, l'augmentation de température fait accroître très rapidement la vitesse de cristallisation, et de même l'intensité des courants pseudo-isotropes. La cause de ce phénomène doit être cherchée partiellement dans la mobilité agrandie de la masse liquide. Ici, comme dans le cas des autres éthers-sels, la phase *A* peut être refroidie au-dessous du point de fusion pendant un temps assez long; enfin elle se solidifie par la formation des sphérolithes.

§ 25. Le caprate enfin se comporte tout à fait d'une manière analogue au valérate normal décrit ci-dessus. Des individus sphéroïdaux avec la croix noire ou des ellipsoïdes, montrant des anneaux ellipsoïdaux colorés et un axe optique, sortant en dehors du centre, se présentent ici comme là-bas. La solidification de cette masse liquide, différentiée en d'innombrables sphères liquides biréfringentes est très rémarquable. Ce sont des courants très rapides du liquide pseudo-isotrope, qui roulent par toute la masse sous la forme de sphérolithes naissantes. En se solidifiant elles deviennent en réalité des sphérolithes solides; les individus liquides sphéroïdaux confluent alors autour des sphérolithes solides déjà formées, et sont attirés ensuite par ces dernières. Les transitions observées dans ce cas sont tout à fait réversibles. Les individus sphéroïdaux sont beaucoup plus grands que chez le caproate et le caprylate; ils montrent toutes les propriétés décrites pour le valérate et l'isovalérate de l'*α*-phytostérine.

§ 26. Il me reste encore à décrire maintenant, comment

le valérate normal se sépare d'un dissolvant à la température ordinaire.

De l'acétate éthylique, en mélange avec un peu d'alcool absolu, on obtient le valérate sous forme de beaux cristaux aplatis et très minces.

Cependant, quand on dissout la substance dans l'acétate éthylique froid, et qu'on ajoute de l'acétone froide, dans laquelle le sel est très peu soluble, on obtient une émulsion laiteuse qui précipite enfin le valérate, non sous forme de petits cristaux, mais de l'état d'un liquide biréfringent très gluant.

J'ai répété cette précipitation sur un porte-objet concave, et j'ai observé le précipité sous le microscope. Alors j'ai vu qu'il se compose d'un énorme nombre de petites sphères liquides anisotropes, tout à fait semblables à celles de la phase *A*, et qui confluent souvent en masse, partiellement pseudo-isotrope. Elles se solidifient très vite, et se transforment alors en sphérolithes solides *S*. Ici on réussit sans aucun doute, à réaliser la phase liquide anisotrope *A*, à la température du laboratoire.

Quelques-uns des autres éthers-sels de l'α-phytostérine, nommés ci-dessus, montrent des phénomènes analogues.

---

§ 27. Les éthers-sels de la β-phytostérine $C_{30}H_{50}O$, non encore décrits, et gagnés par moi par voie synthétique, sont le butyrate normal, l'isobutyrate, le valérate normal.

1. Le butyrate normal de la β-phytostérine ne montre pas assez clairement la formation d'une phase biréfringente liquide, quand on fond la masse sur un porte-objet sous le microscope de Lehmann. Peut-être cette phase existe-t-elle pendant un moment indivisible, avant que la masse se solidifie d'une manière analogue à l'acétate. Selon la méthode thermique, on observe les phénomènes suivants.

A une température de 114° C. le dérivé cristallisé com-

mence à s'amollir, pour se transformer en masse liquide isotrope *L* à 118° C. Alors celle-ci a la consistance de l'huile de paraffine. En refroidissant la phase isotrope *L*, elle conserve son isotropie jusqu'à 110°.2 C., où le liquide clair se transforme en cristaux sphérolithiques avec dégagement considérable de chaleur; le thermomètre monte jusqu'à 112°.2 C., point de la solidification complète. Ici ce sont des forces de ralentissement sans doute, qui causent les différences en élévant ou en abaissant la température.

2. L'isobutyrate de la β-phytostérine cristallise en paillettes dures et très luisantes incolores ou, après solidification de la masse, fondue d'avance, en aiguilles fines. Il semble, qu'il y ait ici une phase liquide anisotrope; au moins celle-ci est visible, en chauffant la phase solide *S* prudemment dans un tube de verre. Alors la masse, amollie déjà à 143° C., devient liquide et anisotrope à 147° C., pour se transformer à 148°.2 C. en une phase liquide isotrope *L*. En refroidissant, celle-ci reste claire et isotrope jusqu'à 141° C., température à laquelle elle se solidifie brusquement, tandis que le thermomètre monte jusqu'à 143°.5 C., véritable point de solidification.

Fondue sous le microscope cependant, la substance se comporte d'une manière fort analogue à l'acétate et au propionate de la β-phytostérine. Elle ne montre pas les couleurs brillantes du propionate, mais bien les cristaux en couches circulaires de l'acétate. Je ne crois pas cependant, qu'il y ait ici de véritables „cristaux liquides". Il reste donc énigmatique pourquoi la phase solide *S* ne se transforme pas à une température fixe en liquide isotrope, et pourquoi elle passe en premier lieu à l'état d'émulsion, si caractéristique pour les phases liquides anisotropes. L'irréversibilité des phénomènes thermiques prouve cependant d'une façon assez claire la présence des forces de ralentissement.

3. Le valérate normal de la β-phytostérine cristallise en paillettes dures et minces parallélogrammatiques, tout-à-fait analogues à celles des autres éthers-sels de cette

série. Cependant j'ai pu constater ici l'existence d'une phase liquide anisotrope, qui se présente sous forme de gouttes sphéroïdales biréfringentes, montrant la croix noire et les anneaux colorés des lames cristallines uniaxes, taillées perpendiculairement à l'axe optique. Ces cristaux liquides ne sont réalisables qu'en refroidissant très rapidement la masse fondue isotrope, en soufflant un courant d'air froid sur le porte-objet, après avoir éloigné la flamme. On ne peut les conserver que pendant quelques moments: alors une cristallisation très rapide transforme toute la masse dans une agrégation de sphérolithes radiales qui se touchent. La phase liquide anisotrope se compose des gouttes biréfringentes mentionnées ci-dessus, qui sont entourées par un liquide pseudo-isotrope ou à taible biréfringence, dont les courants très lents font penser aux phénomènes analogues des dérivés de l'α-phytostérine.

En observant les phénomènes qui se produisent, quand la substance est fondue dans un tube de verre, et examinée alors au moyen d'un thermometre plongeant dans l'éther sel, on peut constater les faits suivants.

A 125° C. la substance commence à s'amollir, et à 127°.6 elle est devenue en réalité liquide, mais biréfringente, pour se transformer en une phase liquide isotrope à la température de 128° C. Alors elle a une consistance assez visqueuse. En refroidissant ce liquide isotrope L il conserve sa translucidité parfaite jusqu'à 122°.3 C., où il se solidifie brusquement en phase cristallisée S. Quand on refroidit cependant la masse liquide anisotrope au moyen d'nn courant d'eau froide, on aperçoit avant la solidification une phase liquide anisotrope, qui est en équilibre variable par rapport à la phase solide, de la même façon que nous l'avons vu ci-dessus en observant au moyen du microscope.

Certainement l'on a ici, en chauffant la masse solide, un ralentissement de la fusion, d'où l'intervalle de 125° à 128° C., tandis qu'en refroidissant le liquide *L*, il semble que les forces retardatives ne permettent pas à

la substance de se figer qu'à la température de 122°.3 C.

L'isovalérate de la β-phytostérine est préparé, comme je l'ai fait pour le dérivé analogue de l'α-phytostérine. La substance ne montre qu'une seule phase liquide anisotrope, quand on abaisse la température très rapidement au-dessous du point de solidification. Alors on peut observer une masse pseudo-isotrope ou faiblement biréfringente, où se produisent un nombre très grand de gouttes ellipsoïdales ou sphéroïdales, montrant l'axe optique, sortant excentriquement, et des anneaux colorés ellipsoïdaux, ou souvent la croix noire centrale, tout à fait comme je l'ai décrit pour le valérate de l'α-phytostérine. Cependant ici la phase liquide anisotrope est en équilibre variable par rapport à la phase solide. Bientôt il se produit un grand nombre de sphérolithes aplaties et radiales, qui envahissent toute la masse avec une vitesse considérable. En chauffant, celle-ci est agrandie encore, comme pour les éthers-sels de la cholestérine.

Quand par rapport aux propriétés thermiques, le β-isovalérate s'amollit à 122° C. environ; à 125°.5 C. la substance est liquide anisotrope, pour fondre à 126°.5 C. en liquide isotrope translucide. En refroidissant cette phase isotrope, elle conserve son isotropie, pour se solidifier brusquement à 121°.3 C.

§ 28. Des propriétés des éthers-sels de la β-phytostérine énoncées on peut conclure, que des substances étudiées les deux valérates seuls possèdent assez sûrement une phase liquide anisotrope. Tandis que l'addition de 8 % à 10 % de ces éthers-sels de la β-phytostérine à ceux de l'α-phytostérine ne permet plus d'observer les phases liquides anisotropes de ces derniers, comme on en peut conclure de mes expériences avec la phytostérine, tirée de la graisse de Calabar, il est évident cependant, que la seule exception trouvée plus tôt chez le valérate normal du produit naturel de Calabar, peut être justifiée par la propriété exceptionelle du valérate analogue de la β-phytostérine, de montrer lui-même une phase liquide anisotrope, qui peut être observée

au moyen du microscope. C'est pour cela que je crois, que je n'ai pas réussi à prouver l'existence des phases liquides anisotropes pour le valérate normal de la phytostérine de la graisse de Calabar. Cependant je n'ai pas réussi non plus à prouver l'existence des phases liquides anisotropes pour l'isovalérate du produit naturel. Ici l'explication donnée pour le cas du valérate normal n'est plus admissible. Peut-être qu'une observation plus exacte montrera l'existence de la phase anisotrope, aussi dans le cas de l'isovalérate de la phytostérine de Calabar.

§ 29. Enfin j'ai mesuré la grandeur du pouvoir rotatoire des éther-sels étudiés de la cholestérine et des deux phytostérines, quand ceux-ci sont dissouts dans le benzène. De plus, pour les dérivés de la cholestérine, j'ai déterminé les valeurs du pouvoir rotatoire dans le chloroforme comme dissolvant. L'influence de celui-ci est très considérable; par exemple l'acétate de la cholestérine montre, dans l'éther sec, une rotation qui ne diffère pas beaucoup de l'angle, donné par M. Mauthner, Monatshefte, Mai 1905, c. a. d. — 127°. La même substance dans le benzène donne au contraire un angle de — 183° 30′, dans le chloroforme de — 179° 55′; toutes ces valeurs étant calculées pour une molécule en grammes, présente dans 100 cm.^{3} de la solution, et pour une longueur du tube de 10 cm. Dans les tableaux suivants, j'ai rassemblé tous les chiffres qui se rapportent à ces expériences. Dans la première colonne se trouvent les noms des dérivés, dans la seconde les quantités de la substance en grammes, dans la troisième le volume de la solution entière, dans la quatrième la longueur du tube, dans la cinquième les angles observés; dans la sixième colonne se trouvent les pouvoirs rotatoires spécifiques, calculés pour 100 grammes de la substance dans un volume de 100 cm.^{3} de solution, et avec une longueur de tube de 10 cm.; enfin dans la dernière colonne se trouvent, pour la même quantité de la solution, et la même longueur du tube,

les pouvoirs rotatoires moléculaires, calculés pour une quantité moléculaire, exprimée en grammes de chaque dérivé.

Le polarimètre était de LAURENT; les déterminations ont été faites à 15° C. en moyenne, avec la lumière monochromatique de sodium.

Pouvoir rotatoire des éthers-sels de l'α-phytostérine dans le benzène.

om:	Quantité d. l. subst.	Volume:	Longueur d. t.	Observé.	R. spécifique:	R. moléculaire:
ate . .	0.1090 gr.	25 cm³	20 cm	— 0° 30′	— 57° 21′	— 237° 23′
te . . .	1.1008 gr.	25 cm³	30 cm	— 4° 58′	— 37° 40′	— 161° 1′
mate .	0.2932 gr.	10 cm³	10 cm	— 1° 6′	— 37° 31′	— 165° 50′
rate .	1.0890 gr.	25 cm³	30 cm	— 4° 42′	— 35° 59′	— 164° 1′
yrate .	1.0823 gr.	25 cm³	30 cm	— 4° 44.8′	— 36° 34′	— 166° 43′
rate. .	1.3394 gr.	25 cm³	30 cm	— 5° 21½′	— 33° 20′	— 156° 44′
érate .	1.1046 gr.	25 cm³	30 cm	— 4° 14½′	— 31° 59′	— 150° 21′
ate. . .	0.6038 gr.	10 cm³	20 cm	— 3° 52′	— 32° 2½′	— 155° 6′
late. .	0.4528 gr.	10 cm³	10 cm	— 1° 24′	— 30° 55′	— 158° 18′

Pouvoir rotatoire des éthers-sels de la β-phytostérine dans le benzène.

m:	Quantité d. l. subst.	Volume:	Longueur d. t.	Observé.	R. spécif.	R. moléc.
ate . .	0.0521 gr.	10 cm³.	10 cm.	— 0° 16′.4	— 52° 36′	— 238° 47′
e . . .	0.3538 gr.	25 cm³.	20 cm.	— 1° 24′	— 49° 27′½	— 231° 28′
nate .	0.2718 gr.	10 cm³.	20 cm.	— 2° 36′	— 47° 52′	— 224° 0′
butyr.	0.3425 gr.	10 cm³.	10 cm.	— 1° 30′.3	— 43° 49′	— 217° 20′
yrate .	0.3441 gr.	10 cm³.	10 cm.	— 1° 36′	— 46° 29′	— 230° 33′
rate. .	0.3585 gr.	10 cm³.	10 cm.	— 1° 30′.2	— 41° 48′	— 213° 11′
érate .	0.4038 gr.	10 cm³.	10 cm.	— 1° 38′	— 40° 21′	— 205° 48′

La β-phytostérine elle-même montre, selon M. WINDAUS, une rotation spécifique de — 45° dans le chloroforme. (Berl. Ber. 39, 4383).

Pouvoir rotatoire des éthers-sels de la cholestér. dans le chloroform

Nom:	Quantité d. l. subst.	Volume:	Longueur d. t.	Observé.	R. spécific.	R. moléc.
Formiate . .	0.6911 gr.	50 cm³.	50 cm.	— 3° 26′	— 49° 46′	— 206° 5′
Acétate . . .	1.0040 gr.	50 cm³.	50 cm.	— 4° 13¾′	— 42° 1′	— 179° 55′
Propionate .	0.9374 gr.	50 cm³.	50 cm.	— 3° 44′.2	— 39° 27′	— 174° 22′
n-Butyrate .	0.2615 gr.	25 cm³.	20 cm.	— 0° 36′.6	— 29° 9′	— 132° 57′
Isobutyrate .	1.0393 gr.	50 cm³.	50 cm.	— 3° 43′	— 36° 5′	— 164° 32′
n-Valérate. .	1.1334 gr.	50 cm³.	50 cm.	— 3° 52′.8	— 34° 14′	— 160° 54′
Isovalérate .	0.0732 gr.	10 cm³.	10 cm.	— 0° 18′.3	— 40° 59′	— 192° 36′
Caproate. . .	0.3842 gr.	25 cm³.	20 cm.	— 1° 8′.3	— 37° 5′	— 179° 30′
Heptylate . .	1.7732 gr.	50 cm³.	50 cm.	— 5° 18′.5	— 29° 53′	— 148° 50′
Caprylate . .	0.5350 gr.	25 cm³.	30 cm.	— 2° 9′.6	— 38° 38′	— 172° 12′
Nonylate. . .	0.8476 gr.	50 cm³.	50 cm.	— 2° 46′	— 32° 43′	— 172° 9′
Caprate . . .	0.5097 gr.	25 cm³.	30 cm.	— 2° 0′	— 32° 42′	— 176° 36′
Laurate . . .	1.0810 gr.	50 cm³.	50 cm.	— 3° 0′.2	— 27° 45′	— 157° 37′
Myristate . .	1.2450 gr.	50 cm³.	50 cm.	— 3° 16′	— 26° 11′	— 156° 3′
Palmitate . .	1.3159 gr.	50 cm³.	50 cm.	— 3° 22′	— 25° 35′	— 159° 39′
Stéarate . . .	1.6200 gr.	25 cm³.	30 cm.	— 4° 8′	— 21° 16′	— 138° 38′

Ici, et de même dans le cas, où le benzène était le dissolvant, je n'ai pu constater de multirotation après deux ou trois jours.

Pouvoir rotatoire des éthers-sels de cholestérine dans le benzène.

Nom.	Quantité d. l. subst.	Volume.	Longueur d. t.	Observé:	R. spéc.	R. molécul.
Formiate . .	0.0640 gr.	10 cm³.	10 cm.	— 0° 20′	— 51° 57′	— 215° 5′
Acétate . . .	1.5090 gr.	50 cm³.	50 cm.	— 6° 28′.2	— 42° 52½′	— 183° 30′
Propionate .	0.5250 gr.	25 cm³.	20 cm.	— 1° 30′	— 35° 42′	— 157° 50′
n-Butyrate .	0.2440 gr.	25 cm³.	30 cm.	— 0° 48′.7	— 27° 41′	— 126° 18′
Isobutyrate .	1.0530 gr.	10 cm³.	10 cm.	— 3° 50′	— 36° 25′	— 166° 7′
n-Valérate .	0.9972 gr.	50 cm³.	40 cm.	— 2° 52′.2	— 36° 0′	— 169° 6′
Isovalérate .	0.3180 gr.	10 cm³.	10 cm.	— 1° 4′	— 33° 38′	— 158° 8′
Caproate . .	0.3744 gr.	10 cm³.	10 cm.	— 1° 18′.2	— 34° 43′	— 168° 4′
Heptylate . .	2.6340 gr.	25 cm³.	30 cm.	— 10° 27′	— 33° 4′	— 164° 38′
Caprylate . .	0.5268 gr.	10 cm³.	10 cm.	— 1° 44′	— 32° 50′	— 168° 10′
Nonylate. . .	1.6972 gr.	50 cm³.	40 cm.	— 4° 12′.3	— 31° 22′	— 165° 0′
Caprate . . .	0.4958 gr.	10 cm³.	10 cm.	— 1° 24′.5	— 28° 26′	— 153° 33′
Laurate . . .	1.6365 gr.	50 cm³.	30 cm.	— 2° 44′	— 28° 0′	— 159° 0′
Myristate . .	1.4900 gr.	50 cm³.	30 cm.	— 2° 16′	— 25° 23′	— 151° 20′
Palmitate . .	1.0676 gr.	50 cm³.	20 cm.	— 1° 7′	— 26° 13′	— 163° 38′
Stéarate . . .	2.0270 gr.	50 cm³.	20 cm.	— 1° 46′	— 21° 46′	— 141° 32′

§ 30. On a prétendu, que les phénomènes des phases liquides anisotropes pouvaient être causées par l'émulsion de deux tautomères ou isomères. C'est la théorie de M. Tammann, qui revit ainsi sous une nouvelle forme. Quoique la double réfraction typique et parfaitement légale de ces corps même si la supposition était juste, ne peut être expliquée de cette façon, pas même superficiellement, cependant les phénomènes de ralentissement, observés ici chez les transitions des phases, pourraient être expliqués peut-être partiellement par la présence de deux composants.

En réalité — la possibilité d'une telle isomérie chez ces dérivés de la cholestérine et des phytostérines, est assez grande: la cholestérine p. e. possède une liaison double, comme l'éthylène, et alors on peut s'attendre à l'isomérie des formes fumaroïdes et malénoïdes.

De plus, tous ces alcools possèdent un atome de carbone asymétrique: alors, en préparant les éthers-sels par chauffage, on peut s'attendre à une racémisation partielle. Une telle isomérie est de plus très vraisemblable, et alors on pourrait expliquer peut-être aussi, pourquoi ces dérivés de la cholestérine possèdent d e u x phases anisotropes, et pourquoi des colorations superbes et curieuses accompagnent toujours la fusion des phases solides.

Pour étudier l'influence d'une racémisation possible, j'ai construit un diagramme graphique des données expérimentales, qui se rapportent au pouvoir rotatoire moléculaire (fig. 8). On peut attendre, — dans le cas où la racémi sation n'a pas eu lieu, que ces grandeurs montreront une régularité, ou du moins une ressemblance périodique, comme on en rencontre chez les points de fusion p. e. des séries homologues.

En effet — en étudiant, la figure 8, — une telle ressemblance périodique, sauf pour les premiers termes de la série, — se présente clairement. Mais il n'y pas de régularité très grande, — au moins dans le cas des éthers-

sels de la cholestérine. Alors il faut conclure, qu'en réalité une racémisation partielle, quoique très petite, peut avoir eu lieu. [1]) Alors les ralentissements observés seraient expliqués d'une manière très naturelle. La cause de la double réfraction au contraire, ne peut pas être cherchée dans cette racémisation: alors tous les éthers-sels, aussi ceux des deux

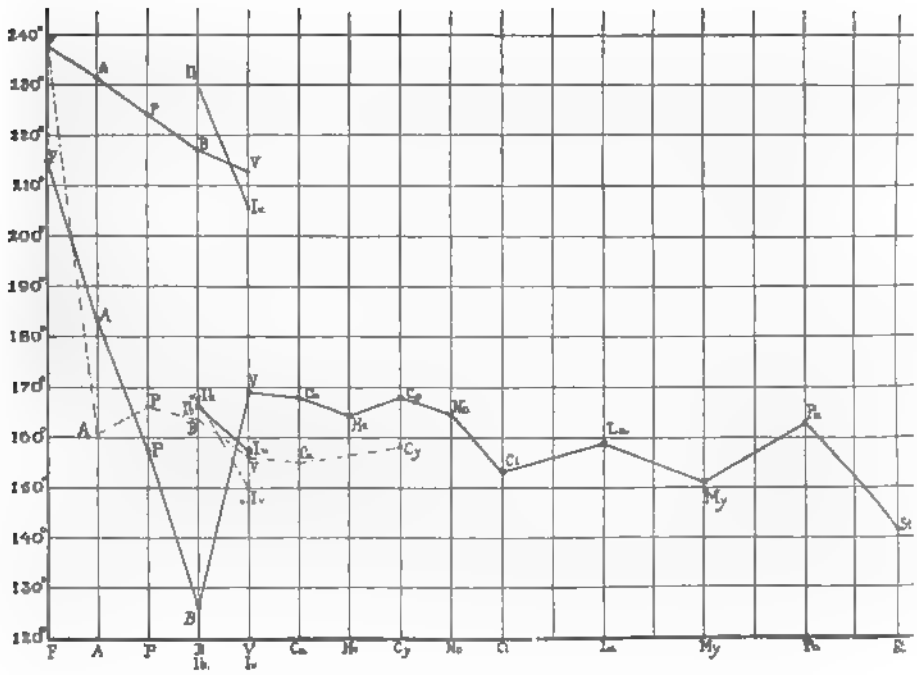


Fig. 8.
Pouvoir rotatoire moléculaire des éthers sels.

phytostérines, devraient présenter ces phases liquides anisotropes, ce qui n'est pas le cas.

De plus, il y a un nombre considérable de substances,

[1]) Aussi le phénomène observé, que chez la plupart de ces dérivés, le point de fusion est un peu altéré après chauffage répété plusieurs fois à la température de liquéfaction, peut être attribué à une racémisation partielle.

qui ne possèdent pas d'atomes de carbone asymétriques, et qui possèdent en même temps des phases liquides biréfringentes, ou même plusieurs.

Alors j'ai essayé de prouver la nécessité possible de la liaison double. La plupart des corps étudiés jusqu'à présent possèdent en réalité une telle liaison double d'atomes, et même chez les azoxy-dérivés la structure du groupe typique n'est pas assez sûre pour conclure à l'impossibilité d'une isomérie analogue.

§ 31. C'est pour cela, qne j'ai étudié quelques éthers-sels de la dihydrocholestérine, dérivée de la cholestérine par l'addition de deux atomes d'hydrogène.

Cette combinaison a été préparée par M. C. NEUBERG, professeur à Berlin, qui a bien voulu me céder une petite quantité de cet alcool. Je ne veux pas laisser échapper cette occasion pour remercier encore une fois M. NEUBERG de son secours, qui a si bien contribué à étudier ce problème.

J'ai préparé par synthèse le butyrate normal de la dihydrocholestérine, et aussi l'acétate. Les éthers-sels ne possédant plus de liaison double d'éthylène, sont purifiés de la même façon que les dérivés de la cholestérine elle-même.

Le butyrate normal ainsi préparé montre alors aussi trois phases liquides anisotropes stables, et les mêmes phénomènes de coloration brillante que les éthers-sels de la cholestérine. De plus, l'irréversibilité des transitions de phase, se manifeste ici d'une manière analogue que chez le laurate de la cholestérine, mais en sens inverse. Le p-t-diagramme schématique (fig. 9), montre assez clairement ces transitions et l'irréversibilité mentionnée. Les températures sont très voisines l'une de l'autre, et les couleurs brillantes, violet, bleu, et vert, ne se manifestent qu'en refroidissant la masse fondue isotrope: jamais en chauffant la phase cristallisée. [1]) Dans le dernier cas, on

---

[1]) Cependant on peut prouver, que la phase *A* n'a pas le caractère d'une phase métastable: c'est pour cela, que j'ai expliqué les transitions de la manière décrite.

obtient toujours la phase *B*, qui cristallise en pseudomorphoses liquides par rapport aux cristaux solides déjà présents. La phase liquide *A* possède une double réfraction plus forte;

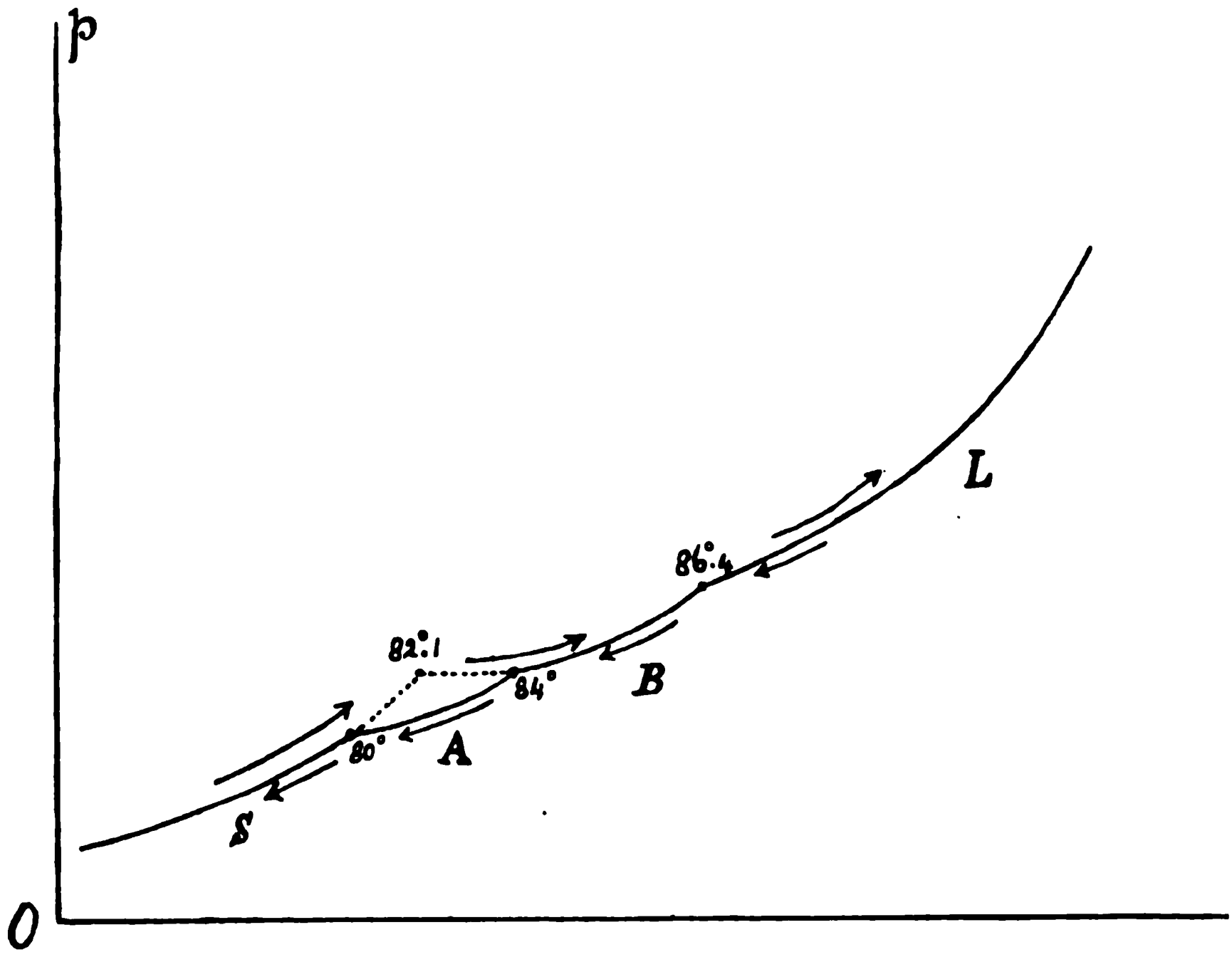


Fig. 9.

Diagramme schématique en p et t, pour les transitions du butyrate normal de la Cyclocholestérine.

les individus se présentent sous forme de cristaux liquides aplatis qui changent très rapidement en cristaux sphérolithiques. Je crois, que la phase solide *S*, est de plus dimorphe.

§ 32. L'acétate de la dihydrocholestérine [1])

---

[1]) Les faits mentionnés ici n'ont plus de valeur cependant pour prouver la possibilité des phases liquides anisotropes dans le cas, où les liaisons doubles ont disparu! Car très récemment M. A. Windaus a trouvé, que la si-nommée Dihydro-Cholestérine das M.M. Neuberg Diels et Abderhalden, n'est qu'une „Cyclocholestérine", qui est formée par l'action condensatrice de l'amylate de sodium sur la cholestérine. Alors

recristallisé plusieurs fois, se présente sous forme de paillettes très dures incolores. Une substance gluante, qui accompagne le produit, ne peut être éliminée qu'après des recristallisations très nombreuses.

La masse fondue et refroidie ne montre pas les couleurs brillantes si caractéristiques pour l'acétate de la cholestérine. Aussi, elle ne se solidifie qu'après un longtemps; alors il est impossible de déterminer le point de solidification et de même le point de fusion.

La masse fondue isotrope se présente sous le microscope entre nicols croisés comme un liquide très épais et parfaitement noir. Après quelque temps elle devient en quelques endroits biréfringente, à cause d'un grand nombre d'aiguilles solides très petites, presque invisibles, qui sont répandues dans la masse entière. Cependant des cristaux liquides ne sont pas visibles.

Après beaucoup de temps, en remuant le couvre objet, on aperçoit cependant une faible double réfraction, et des lignes luisantes, se mouvant à travers la masse principale. Alors le phénomène ressemble beaucoup à celui, qui a été découvert par Reinitzer, en remuant la masse biréfringente du benzoate de la cholestérine. Ce qui se passe ici, me semble encore très inexplicable.

§ 33. En résumant les résultats principaux de ce travail, j'ai pu constater.

1. Qu'il y a un nombre de corps organiques, qui fondent successivement en trois liquides différents, qui sont tous les trois en équilibre stable par rapport à la phase solide entre des limites de température fixées.

2. Que les transitions de ces phases liquides, l'une dans l'autre, peuvent être irréversibles à un certain degré.

3. Qu'il y a des substances cristallisées, qui peuvent

---

les phénomènes décrits ne se rapportent qu'au le butyrate normal de la Cyclocholestérine, et ici l'addition de deux atomes *H* n'est pas encore prouvée.

(*Addition pendant la correcture*).

être chauffées au-dessus de leur point de fusion sans transformation en phase liquide isotrope.

4. Que le phénomène des liquides anisotropes se produit chez la plupart des éthers-sels de la cholestérine et de deux phytostérines de la graisse de Calabar.

5. Que les phénomènes optiques brillants, qui accompagnent la fusion des éthers-sels de la cholestérine, sont en rapport très intime avec la présence de plusieurs phases liquides anisotropes de la même substance.

6. Et que les dits phénomènes sont conservés aussi chez les éthers-sels de la Cyclocholestérine.

Zaandam, Février 1907.

Sur la densité et l'état allotropique de certaines variétés de soufre. Remarques sur la détermination de la densité des corps en poudre fine,

PAR *M.* W. SPRING.

J'ai constaté, il n'y a pas longtemps [1]) que le précipité jaune amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone, qui se forme pendant la réaction de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfureux au sein de l'eau, n'est pas comme on l'avait cru, une variété spéciale de soufre, mais bien un hydrate de soufre, nettement défini, de formule S_8H_2O, hydrate qui jouit de la propriété de former facilement une solution colloïdale avec l'eau.

Ce résultat m'a engagé à soumettre à un examen nouveau le précipité qui se forme au sein de l'eau par l'action des acides sur les polysulfures alcalins, ou bien par l'action du chlorure ferrique sur l'acide sulfhydrique. On sait que ces précipités restent très longtemps en suspension dans l'eau; ils forment le liquide blanchâtre nommé lait de soufre. A ce point de vue, ils peuvent être rapprochés de l'hydrate de soufre et il y a lieu de se demander si le lait de soufre doit sa stabilité relative uniquement à la ténuité des particules de soufre qui le forment, ou bien à une parenté de composition avec l'eau, dûe à une hydratation?

Le fait que ces variétés de soufre sont solubles dans le sulfure de carbone tandis que l'hydrate de soufre ne l'est

---

[1]) Ce Recueil t. XXIV, p. 253; 1906.

pas, n'est pas exclusif de l'existence d'un hydrate. L'examen indiqué paraît, d'ailleurs, d'autant moins inutile que l'on ne possède encore aucun renseignement sur la densité de ces variétés de soufre et encore moins, sur leur état moléculaire.

La préparation des deux variétés de soufre à l'état pur et sec est une opération très longue, mais qui ne présente pas de difficulté.

On a décomposé environ 500 grammes de polysulfure de potassium, en solution étendue, par l'acide chlorhydrique dilué et traité 1200 grammes de chlorure ferrique dissous, par un courant d'acide sulfhydrique.

Les liquides troubles ont été abandonnés dans un lieu frais jusqu'à rassemblement de la plus grande quantité du soufre libéré. Le liquide a été décanté et la boue jaunâtre qui se trouvait au fond des vases a été introduite dans des vessies dégraissées et soumise à la dialyse jusqu'à élimination des chlorures de potassium ou de fer. Le contenu des vessies a été alors desséché dans le vide à la température ordinaire. On a recueilli, de la sorte, environ 65 gr. seulement de soufre provenant du sulfure de potassium et 40 grammes de soufre provenant de l'acide sulfhydrique. Nous désignerons le premier par A et le second par B, pour abréger.

Le soufre A était de couleur presque blanche et totalement soluble dans le sulfure de carbone; le soufre B était plus jaune, mais bien plus pâle, néanmoins, que le soufre ordinaire; il n'était pas complètement soluble dans le sulfure de carbone et représentait donc un mélange de deux variétés. Deux analyses concordantes ont donné:

partie soluble	96.80
partie insoluble.	3.20
	100.00

En fondant l'une et l'autre variété dans un tube en verre, il n'a pas été possible de constater le dégagement de la moindre trace d'eau. Le poids des échantillons est resté après fusion ce qu'il était à l'origine.

Détermination de la densité de ces variétés de soufre.

La densité de ces variétés de soufre a été prise d'abord à l'aide des matières en poudre, puis, à fin de contrôle, à l'aide des produits agglutinés en soumettant la poudre à une compression de plusieurs milliers d'atmosphères.

Bien que la détermination de la densité d'un corps soit une des opérations les plus banales de la physique, elle n'est pas toujours exempte d'imprévu. Je crois même devoir appeler l'attention sur un fait qui s'est montré au cours de mes opérations, et qui est de nature à jeter le doute sur l'exactitude de plus d'une densité déterminée à l'aide de corps en poudre fine.

Dans la détermination de la densité du soufre à l'état pulvérulent, il fallait naturellement, se mettre en garde contre les pertes par entrainement de matière qui devaient se produire, inévitablement, pendant l'introduction de cette poudre si fine, dans l'eau. A cette fin, je n'ai pas pesé d'abord le soufre destiné à la mesure de la densité, mais j'en ai introduit une quantité quelconque dans un léger vase de platine, me réservant d'en prendre le poids à la fin, après évaporation de l'eau. Le vase de platine a été plongé ensuite dans de l'eau pure et le tout a été exposé dans le vide jusqu'à expulsion complète de l'air occlus ou dissous. Pendant le dégagement de l'air, la poudre de soufre a été naturellement bouleversée au point qu'une partie s'est répandue hors du vase dans l'eau ambiante. La sédimentation de la poudre de soufre n'ayant lieu qu'avec une lenteur extrême, j'ai enlevé toute l'eau troublée, à l'aide d'une pipette et je l'ai remplacée par de l'eau pure privée d'air. En exposant alors dans le vide j'ai constaté qu'il ne se dégageait plus de bulles de gaz. Tout était donc prêt pour la pesée dans l'eau de la partie de soufre restée dans le vase de platine. Cette pesée a été entreprise aussitôt et c'est ici que se place le fait inattendu auquel il vient d'être fait allusion.

Lors de la vérification de la pesée, le lendemain, j'ai constaté une forte augmentation du poids du soufre dans l'eau: elle atteignait 0.17 pour cent, comme j'ai pu le calculer par la suite. Le surlendemain, il y avait une nouvelle augmentation de poids, mais plus faible et ainsi de suite pendant 10 jours; ce n'est qu'à partir du 11ème jour que le poids a été reconnu constant.

La raison de cette augmentation de poids est évidente. En effet, les particules de soufre ne peuvent peser sur le vase de platine qui les contient qu'à partir du moment où elles cessent de flotter ou d'être en suspension dans l'eau. La longue durée de l'augmentation de poids montre la lenteur extrême du tassement ou de la sédimentation des particules de soufre; elle montre ainsi que le moment du dépôt complet des particules échappe à l'observation directe: une sédimentation que l'on estime terminée parce que l'eau qui la couvre est redevenue limpide, peut encore se trouver en plein travail. Bref, il se produit, en petit, avec la poudre de soufre immergée dans l'eau, un phénomène analogue, ou identique à celui que l'on peut observer en grand, dans la nature, dans certains terrains sablonneux imprégnés d'eau. Il arrive que des masses de sable se comportent comme si elles étaient liquides, défiant tous les obstacles que l'on oppose à leur mouvement et se répandant partout. On a nommé ces masses „sables boulants" (Triebsand).

La condition du „boulant" réside dans une dislocation des masses sablonneuses à la suite de l'insinuation de l'eau entre les grains. Alors, comme je l'ai montré, il y a quelques années [1]), il n'y a plus lieu de regarder le sable et l'eau comme deux corps distincts se comportant chacun suivant sa propre densité, mais bien comme un liquide unique dont la densité serait la résultante de celles de ses

---

[1]) Quelques expériences sur l'imbibition du sable par les liquides Bull: de la Soc. Belge de Géologie t. XVII. p. 13—33; 1903.

constituants. On conçoit que si l'on plongeait dans ce pseudo liquide, un solide, la densité de celui-ci apparaîtrait considérablement diminuée.

Si l'on admet que l'augmentation de poids du soufre dans l'eau est vraiment dûe à un tassement lent, il devient intéressant d'observer de plus près la vitesse de ce tassement et de s'assurer s'il suit une loi simple, comme on peut le présumer.

Relevons à cet effet une série d'observations.

On trouvera dans le tableau suivant l'augmentation de poids subie pendant 10 jours par 6 gr. 6181 de soufre extrait de l'acide sulfhydrique.

jours	poids du S.	jours	poids du S.
0	6.6181	6	6.6655
1	6.6374	7	6.6679
2	6.6468	8	6.6696
3	6.6535	9	6.6709
4	6.6586	10	6.6718
5	6.6625		

Pour tracer commodément et à grande échelle le graphique de ces nombres, on soustraira le poids le plus faible: 6.6181 des suivants et l'on aura la série que voici:

jours.	augmentation de poids.	jours.	augmentation de poids.
0	. . . . .	6	0.0474
1	0.0193	7	0.0498
2	0.0287	8	0.0515
3	0.0354	9	0.0528
4	0.0405	10	0.0537
5	0.0444		

On adoptera une échelle telle que le millimètre représente en ordonnées, le dixième du milligramme; de cette façon, les erreurs de tracé seront de l'ordre des erreurs de

pesée. Les jours seront marqués en abscisses équidistantes; en prenant l'équidistance égale 5 centimètres, on se trouve dans de bonnes conditions. La courbe ainsi obtenue (voir la fig. 1) est escarpée à l'origine puis elle s'incline de plus en plus et se rapproche asymptotiquement de la droite AB parallèle à l'axe des abscisses et distante de celui-ci de 537 millimètres, c'est-à-dire d'une grandeur exprimant l'augmentation finale de poids.

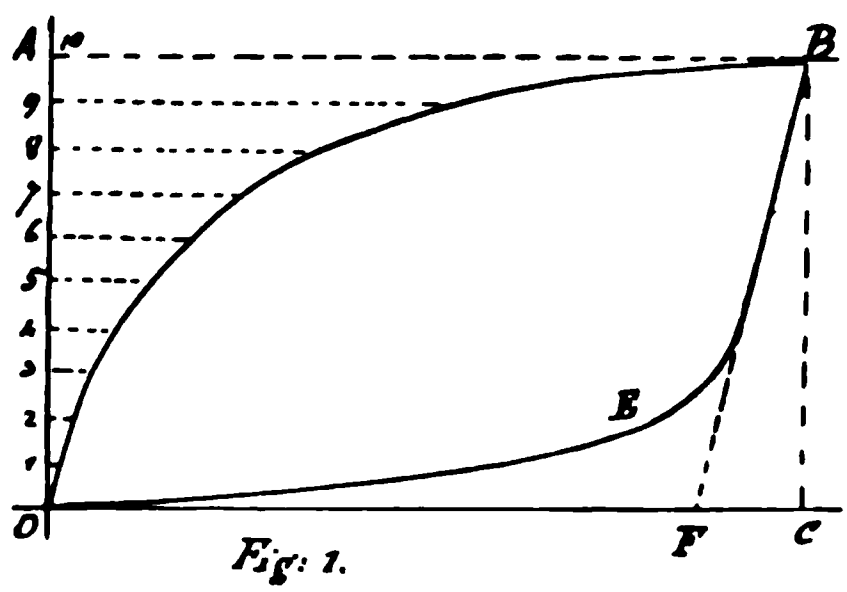


Fig. 1.

On peut reconnaître facilement la signification de cette courbe si au lieu de considérer les augmentations de poids produites après des intervalles de temps égaux, on considère, au contraire, les temps différents nécessaires pour qu'il se produise une augmentation donnée de poids, toujours la même. Pour cela, il suffit de diviser la ligne OA (égale à CB) qui représente l'augmentation totale de poids, en autant de parties égales que l'on voudra et de tracer, en chacune de ces parties, l'abscisse correspondante; celle-ci donnera le temps pendant lequel se sera produite l'augmentation de poids.

Il est clair que le résultat sera d'autant plus précis que le nombre des divisions de OA sera plus grand et qu'il serait absolument exact si l'on procédait par divisions infiniment petites. Toutefois, pour rester dans les conditions pratiques, nous diviserons OA en dix parties seulement, d'autant que nos observations se rapportent à dix intervalles d'un jour. Alors, chaque division de OA, mesurera 53.7 m.m. et représentera un poids de ·5.37 m.g. En lisant ensuite sur le graphique, la longueur de l'abscisse qui passe par chacun de ces points et qui se trouve limitée par la courbe OB, on pourra dresser le tableau suivant:

Augmentations successives de poids.	durée ou temps t.	Augmentations successives de poids.	durée ou temps t.
1×53.7	8.9	6×53.7	124.5
2×53.7	20.3	7×53.7	169.0
3×53.7	36.2	8×53.7	229.0
4×53.7	59.6	9×53.7	319.0
5×53.7	88.8	10×53.7	500.0

Les unités de durée se calculent en tenant compte du fait que le nombre 500 exprimant 10 jours d'après l'échelle adoptée, l'unité sera la 500ème partie de 10 jours.

Si l'on prend, à présent, les différences premières de ces durées et si l'on divise la quantité constante 53.7 par chacune de ces différences, on aura l'expression de la vitesse de sédimentation $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ de ces parties successives.

durées t	différences premières Δt	$\frac{53.7}{\Delta t}$ ou $\frac{\Delta p}{\Delta t}$	différences premières des $\frac{\Delta p}{\Delta t}$
8.9	8.9	6.006	. . . . .
20.3	11.4	4.710	1.296
36.2	15.9	3.377	1.333
59.6	23.4	2.295	1.082
88.8	29.2	1.839	0.456
124.6	35.8	1.500	0.339
169.0	44.4	1.208	0.291
229.0	60.0	0.895	0.313
319.2	90.2	0.595	0.300
500.0	180.8	0.297	0.298

Si on relève les valeurs de $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ en ordonnées en prenant comme abscisses correspondantes des points équidistants de 53.7 on aura une suite de points OEB (voir la fig. 1) qui montrera comment diminue la sédimentation: rapide au début (6.006) elle n'a plus que la vingtième partie environ de son intensité (0.297) après 10 étapes.

Remarquons que par construction, le point B (10×53.7) de l'axe des abscisses est un point de la courbe.

La comparaison des différences premières des valeurs $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ nous permet de faire une observation utile.

Les différences premières diminuent d'abord avec une grande rapidité (voir la dernière colonne du tableau précédent) puis, elles deviennent constantes, les écarts qu'elles montrent encore étant complètement de l'ordre des erreurs d'observation. La ligne donnée par ces différences premières est tracée en OEB dans la fig. précédente; elle se compose de deux parties: d'abord une suite de points à chute rapide, puis une droite inclinée sur l'axe CB. Si l'on prolonge celle-ci, elle coupe les axes en F et B; son équation est donc de la forme:

$$y = b\,(a - x)$$

ou plus particulièrement:

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = b\,(a - x)$$

où a représente l'augmentation de poids totale et où b est une constante spécifique. En un mot, on arrive à une expression identique à celle qui tradnit la vitesse des transformations chimiques dans le cas où une seule substance entre en activité.

Cette expression:

$$\frac{dx}{dt} = V = K\,(A - x)$$

nous apprend que la vitesse de réaction est à chaque instant proportionnelle à la quantité de matière transformable (A—x); de sorte que si $x = A$, la matière transformable étant consommée, la vitesse devient nécessairement nulle. De même l'augmentation de poids du soufre en poudre comprend une époque finale pendant laquelle elle est à chaque instant proportionnelle à l'augmentation de poids encore possible.

Dans la première époque, dans celle du début de l'augmentation de poids, la matière se tasse probablement avec une vitesse qui relève seulement de la pesanteur et du frottement intérieur du liquide; dans la seconde époque le frottement intérieur paraît avoir une valeur particulière, différente de celle qui lui revient dans la masse du liquide; elle peut être en relation avec les forces capillaires que les grains de soufre exercent sur l'eau. En résumé, les choses se passent comme si deux actions antagonistes tendaient à s'équilibrer ainsi qu'on le voit dans les réactions chimiques réversibles. L'une de ces actions serait le pouvoir désagrégeant de l'eau qui s'exerce quand le liquide s'insinue entre les particules qui se touchent, l'autre serait la pesanteur qui rapproche les particules et expulse le liquide; mais comme celui-ci a une rigidité plus grande quand il est en lame mince, il oppose une résistance au rapprochement instantané des particules solides et ne cède qu'avec une lenteur en rapport avec la durée nécessitée pour son écoulement.

Je ne m'étendrai pas davantage sur ces faits pour le moment; je me propose d'en poursuivre l'étude spécialement et après cet incident bien long, il est temps de retourner au point où nous avons laissé la détermination de la densité du soufre.

Le poids du soufre dans l'eau ayant été noté, ainsi que la température de l'eau, il s'agissait encore de déterminer le poids du soufre dans l'air. A cet effet, le vase de platine a été retiré de l'eau de manière à ne soulever aucune particule de soufre, puis à l'aide d'une pipette fine, on a enlevé autant que possible de l'eau limpide et finalement le soufre a été soumis à la dessiccation complète en abandonnant le vase de platine dans le vide sec jusqu'à constance de poids. On s'est trouvé alors en possession de données permettant de calculer les densités. Voici les documents recueillis.

	Soufre A (de K_2Sn).	Soufre B (de H^2S).	Soufre C insoluble extrait du précédent.
Poids dans l'air . .	2.8562	12.9806	0.5378
Poids dans l'eau . .	1.4660	6.6718	0.2500
Différence	1.3902	6.3088	0.2878
Densité brute . . .	2 0545	2 0575	1.8686
Température . . .	13°	13°	16°

La densité brute du soufre B doit être corrigée parce que cet échantillon renfermait 3.20 % de soufre insoluble dans le sulfure de carbone, comme on l'a vu plus haut et dont la densité n'est que 1.8686. On trouve le nombre 2.0658 qui doit remplacer 2.0575.

A fin de contrôle on a agglutiné les variétés A, B et C par la compression et déterminé la densité des cylindres compacts formés. On a trouvé:

densité de A . . . . . 2.0511 à 10°.
densité de B . . . . . 2.0555 à 10°.
densité de C . . . . . 1.7852 à 18°.

Ces résultats sont un peu plus faibles, chacun à chacun que les précédents; ils concordent néanmoins d'une manière satisfaisante. Le coefficient de dilatation de ces variétés de soufre n'étant pas connu, il n'est pas possiblede calculer la valeur de ces densités pour 0°.

Les variétés A et B ont une densité si semblable que l'on peut être porté à regarder ces corps comme identiques; de plus, leur densité se rapproche tellement aussi de celle du soufre cristallin rhombique qu'on peut se demander si l'identité ne va pas jusque là? A l'appui de cette question on pourrait rappeler que toutes les variétés de soufre amorphe dont la densité est connue sont plus légères que 2.0000; elles varient de 1.91 à 1.96 suivant l'origine. On s'exposerait cependant à verser dans l'erreur si l'on concluait trop rapidement à une identité des matières à la suite de l'égalité des densités, car le soufre cristallisé prismatique a aussi 1.96 pour densité et pourtant il diffère des variétés amorphes.

Un examen au microscope des variétés A en B n'est pas

décisif. Il faut, de toute nécessité, procéder à un examen thermochimique, c'est-à-dire s'assurer si la capacité calorifique de ces corps est la même entre les mêmes limites de température.

C'est ce dont nous allons nous occuper à présent.

Pour comparer commodément la capacité calorifique de ces variétés A et B avec celles du soufre rhombique ou prismatique, on a déterminé le temps mis par un même poids de chaque variété, pour s'échauffer d'un même nombre de degrés, toutes les autres conditions physiques restant les mêmes. — Si cette méthode se trouve parfois en défaut dans la détermination précise de la chaleur spécifique, par suite du défaut de conductibilité des corps en poudre pour la chaleur, elle est néanmoins très utile lorsqu'il s'agit seulement de constater des différences dans la capacité calorifique chez des corps qui ont, selon toute apparence, comme c'est le cas içi, une conductibilité égale, ou peu s'en faut. Elle a surtout le grand avantage de permettre l'observation de la vitesse d'échauffement degré par degré et de fournir, en conséquence, des renseignements sur la variation éventuelle de la chaleur spécifique entre certaines limites de température.

Voici comment on a opéré.

Le soufre en poudre a éte tassé en poids toujours le même (5.500 gr.) au fond d'un tube en verre à très fine paroi. Un thermomètre divisé en cinquièmes de degrés passait par un bouchon fermant le tube de verre, de manière que sa boule occupât le milieu de la poudre de soufre. Le tube ainsi chargé a été enfoncé, ensuite, dans une étuve dont la température était maintenue rigoureusement constante par de la vapeur d'acétate d'amyle, bouillant dans un appareil à reflux et traversant une triple enveloppe de l'étuve. On réalisait de la sorte, une température constante de 127°.5 dans l'étuve [1]). On notait ensuite, au

[1]) L'acétate d'amyle pur bout à 142°; le produit qui m'a servi renfermait donc un corps étranger.

moyen d'un chronographe accusant le cinquième de la seconde, la durée de l'élévation de la température par intervalles de 5 degrés à partir de la température à laquelle les irrégularités de la mise en régime avaient cessé. On a fait quatre ou cinq séries de déterminations pour chaque variété de soufre. Les différences de durées de chauffe dans les séries se rapportant à une même variété de soufre ont été extrêmement faibles: par exemple, pour le soufre rhombique, le plus grand écart a été de 22 secondes sur une durée totale de 1330 secondes, soit donc environ 1.5%.

La méthode est donc suffisamment précise pour ne pas laisser échapper les différences de capacité calorifique.

Le résultat des observations se trouve consigné dans le tableau suivant. On verra que l'on a pris aussi comme élément de comparaison la variété de soufre amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone, que fournit le soufre plastique et que le soufre extrait du polysulfure de potassium a fait l'objet de deux examens, suivant son âge.

Durée de l'échauffement en secondes:

Température.	1 S. rhombique:	2 S prism:	3 S du K_2Sn ancien.	4 S du K_2Sn récent.	5 S du H_2S	6 S du S plastique.
60	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
65	13.0	13.9	18.0	18.0	16.6	16.6
70	28.5	28.1	36.9	36.9	35.7	36.4
75	44.0	42.5	55.5	58.0	56.5	57.6
80	63.5	57.6	76.1	82.6	79.3	78.9
85	85.5	74.7	97.0	109.5	103.0	97.4
90	110.5	94.4	122.5	135.2	130.8	111.6
95	144.5	117.1	151.5	162.0	163.8	127.4
100	194.0	140.5	191.0	195.4	207.5	150.3
105	258.0	160.9	250.0	251.0	263.3	175.4
110	303.0	185.3	307.4	323.8	324.8	200.6
115	355.0	239.0	345.0	393.0	392.8	224.8
120	607.4	441.0	. . .	. . .	. . .	250.6
125	1300.0	650.0	. . .	. . .	. . .	. . .

A première vue, les conclusions à tirer de ces nombres paraissent assez confuses, mais en regardant de près, on s'assure que les variétés des colonnes 4, 5 et 6 sont bien différentes du soufre rhombique et du soufre prismatique. La différence ne se marque, toutefois, que jusqu'à la température de 95° environ. A partir de ce point, les variétés 4 et 5 se rapprochent tellement du soufre rhombique qu'on peut les regarder comme identiques avec lui, tandis que le soufre N° 6 conserve au dessus de 95° son caractère particulier. Il est donc très probable que les variétés 4 et 5 ont véritablement des variétés spéciales bien que leur densité ne diffère guère de celle du soufre rhombique, mais qu'elles sont instables et qu'elles se transforment lentement dans la variété cristalline sans qu'il ne se manifeste nettement aucun point de transition. D'autre part, ces variétés se comportent jusqu'à la température de 95° d'une manière si semblable qu'on doit les regarder comme identiques entre elles. On ne perdra pas de vue que les petites différences constatées dans les durées de chauffe peuvent tenir à ce que le soufre de la colonne 5 (soufre B) contient, comme on l'a dit, environ 3 $^0/_0$ de soufre insoluble dans le sulfure de carbone.

Nous venons d'attribuer de l'instabilité à la variété 4 et 5; il est nécessaire de vérifier la chose. A cette fin on a déterminé la durée de chauffe du soufre 4 (soufre A) à l'aide d'un échantillon qui a été conservé à froid, dans l'obscurité, dans le sous-sol du laboratoire, depuis le mois de juin de l'année précédente jusqu'au mois de mars dernier. On a obtenu les nombres de la colonne 3; ceux-ci montrent nettement que la substance n'est pas restée identique à elle-même; elle s'est rapprochée, dans sa structure du soufre rhombique. Le rapprochement se marque dès la température de 75° et il va s'accentuant au point qu'à 95°, il ne peut plus y avoir de doute sur la transformation qui s'est opérée.

Le soufre amorphe insoluble dans le sulfure de carbone

de la colonne 6, se comporte comme la variété 4—5 (A—B) sous le rapport thermique, jusqu'à la température de 80°; à partir de ce point il se transforme aussi, mais au lieu de se rapprocher du soufre rhombique comme le fait la variété 4—5 (A—B) il tend vers le soufre prismatique.

La manière de se comporter de ces diverses variétés de soufre peut être exprimée au moyen d'un graphique dans lequel les durées seraient portées en abscisses et les températures en ordonnées. On obtient, toutefois, un tracé plus frappant si au lieu de considérer les durées telles qu'elles figurent au tableau précédent on considère les différences premières de ces durées qui se rapportent aux intervalles égaux de température.

On dresse facilement le tableau suivant:

Différences premières des durées.

Température.	1 S. Rhombique.	3 S prism.	3 S de H_2Sn ancien.	4 S de H_2Sn récent	5 S de H_2S	6 S du S plastique.
60	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
65	13.0	13.9	18.0	18.0	16.6	16.6
70	15.5	14.2	18.0	18.2	19.1	19.8
75	15.5	14.4	19.5	21.8	20.8	21.3
80	19.5	15.1	20.6	24.6	22.8	21.3
85	22.0	17.1	20.9	26.9	23.7	18.5
90	25.0	19.7	25.5	25.7	27.8	14.2
95	34.0	22.7	29.0	26.8	33.0	15.8
100	49.5	23.4	39.5	33.4	43.7	22.9
105	64.0	20.4	59.0	56.6	55.8	25.1
110	45.0	24.4	57.4	72.8	61.5	25.1
115	52.0	53.7	37.6	15.2	68.0	24.2
120	252.0	252.0	. . .	. . .	. . .	. . .

En traduisant ce tableau graphiquement on voit (Fig. 2) que la courbe du soufre rhombique se relève rapidement non loin de 95° pour passer par un maximum B et finalement par un minimum C vers 110° avant de s'escarper

à la température de fusion du soufre. Le relèvement de la courbe vers 95° a évidemment sa raison d'être dans la transformation du S rhombique en S prismatique, le point de transition de ces états allotropiques est situé à 96°.5 comme on sait. Le fait que cette transition se marque nettement démontre que la méthode suivie ici est suffisamment précise.

Alors, les courbes des autres variétés de soufre se distinguent surtout parce que le maximum B leur fait défaut. Elles suivent plus ou moins exactement la direction AECD qui, dans la fignre à échelle réduite de ci-contre, n'a, on le conçoit facilement, qu'une valeur indicative mais suffisante, cependant, pour montrer que les variétés de soufre qui font l'objet de notre examen (A et B) sont différentes du soufre rhombique, bien qu'elles partagent avec lui la propriété de se dissoudre dans le sulfure de carbone en même temps que d'avoir la même densité.

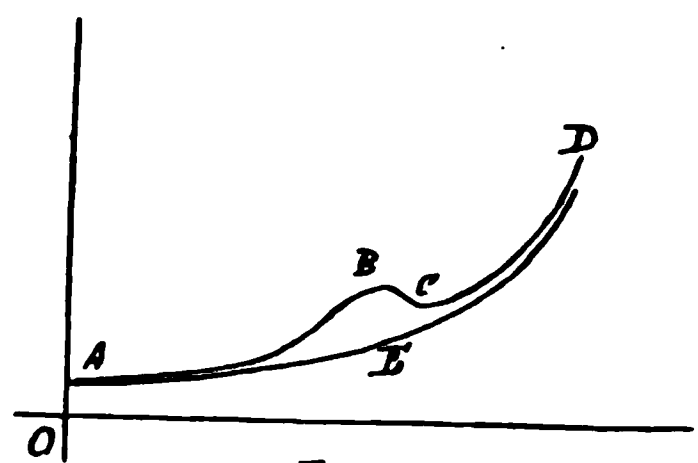


Fig. 2.

En résumé, il résulte des observation précédentes que:

1°. le soufre extrait des polysulfures alcalins ou de l'acide sulfhydrique, n'est pas hydraté. La formation du „lait de soufre'' ainsi que sa stabilité relative doivent être une conséquence seulement de la ténuité extrême des particules de soufre;

2°. la densité de ces variétés de soufre peut être regardée comme égale; elle ne diffère pas sensiblement non plus de la densité de la variété la plus stable, de celle du soufre rhombique;

3°. le soufre extrait de H_2S contient encore environ 3 % d'une variété insoluble dans le sulfure de carbone et d'une faible densité. Le volume spécifique de ce soufre est plus

grand de près de un dixième que celui du soufre rhombique;

4°. le soufre extrait des polysulfures alcalins est identique à celui que fournit l'acide sulfhydrique. Cette conclusion se base non seulement sur l'égalité de la densité de ces matières, mais encore sur l'égalité de leur capacité calorifique;

5°. malgré l'égalité de la densité du soufre des polysulfures et du soufre rhombique ainsi que de leur solubilité dans le sulfure de carbone, il y a une différence réelle dans l'état moléculaire de ces corps: la capacité calorifique du soufre rhombique est plus faible que celle du soufre des polysulfures;

6°. le soufre des polysulfures est instable; il se transforme lentement à froid, en soufre rhombique. Cette transformation a lieu d'autant plus vite que la température est plus élevée sans qu'un point fixe de transition ne se marque;

7°. subsidiairement, pendant la pesée des poudres fines de soufre dans l'eau, en vue de la détermination de leur densité, on observe pendant plusieurs jours, après même que la sédimentation de la poudre paraît complètement achevée, une augmentation de poids de près de 8 pour mille du poids total. A l'origine cette augmentation de poids a lieu avec une vitesse dont la loi échappe, mais bientôt cette vitesse se montre à chaque instant proportionnelle au poids de soufre qui reste encore suspendu dans l'eau. Elle est donc soumise à une loi de même forme que celle qui règle la vitesse de transformation chimique dans une réaction monomoléculaire.

Liège, Mai 1907.

Institut de Chimie Générale.

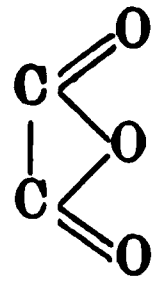
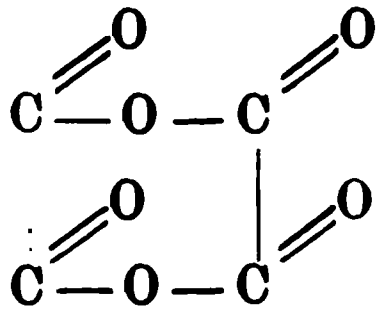
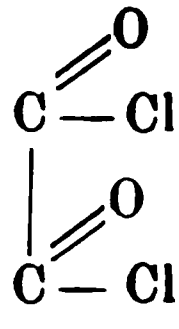
MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur les éthers-sels-anhydrides simples d'acides organiques bibasiques saturés.

PAR *M.* D. MOL [1]).

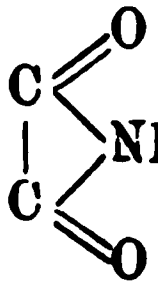
Introduction.

En général l'histoire des acides bibasiques n'est encore que fort incomplète. Plusieurs des dérivés de ces acides, dont il est possible de prévoir l'existence, n'ont pas encore été préparés; d'autres, que l'on connaît depuis longtemps, n'ont pas été assez étudiés et cependant ils méritent qu'on se donne la peine d'approfondir leur étude.

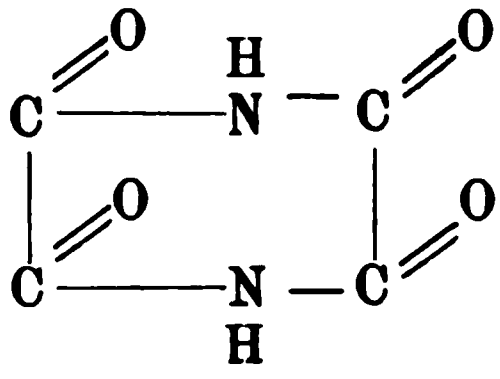
Prenons comme exemple l'acide oxalique; on n'en connaît ni l'anhydride interne  ni le véritable anhydride  ; le chlorure  a été à peine en-

[1]) D'après ma thèse pour le doctorat en chimie 5 Juillet 1907. Leide, A. H. ADRIANI. Ed.

trevu par M. Fauconnier [1]); quant à l'imide interne



préparée par M.M. Ost et Mente [2]) et la seconde



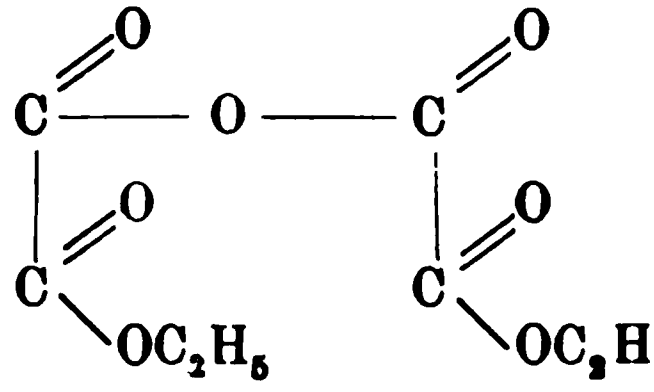
obtenue par M.M. de Mouilpied et Rule [3]) et nommée tétra-cétopipérazine par eux, le peu de données qui ont été fournies sur ces corps ne permettent pas de résoudre définitivement la question. Ajoutons le doute qui existe encore toujours sur les sels acides et sur les sels mixtes, pour justifier le jugement prononcé ci-dessus.

Ce que l'on voit pour les dérivés de l'acide oxalique, on le retrouve, dans les autres séries homologues, telles que celle des acides 1.3 (l'acide malonique et ses dérivés alkyliques) des acides 1.4 (l'acide succinique et ses dérivés alkyliques) des acides 1.5 (l'acide glutarique et ses dérivés) quoique pour les deux dernières séries l'on connaisse quelques-unes des combinaisons internes; succinanhydride, succinimide etc.

Lorsque le travail dont je vais donner un aperçu fut conçu (en 1902) je croyais que, bien qu'on connût des éthers-sels anhydrides mixtes, tels que le chlorure d'éthyloxalyle, des éthers-sels anhydrides simples n'étaient pas connus, parce que le „Handbuch de Beilstein" n'en indiquait aucun.

---

[1]) Cpt. rend. **114**. p. 122.
[2]) Ber. d. D. ch. G. **19**. p. 3229.
[3]) J. Chem. S. **91**. p. 176.

Ce ne fut que plus tard que je m'aperçus qu'un de ces corps: l'anhydride éthyloxalique  avait été obtenu en 1900 par M. Bouveault [1]). Cependant la méthode, que j'avais employée pour la préparation des éthers-sels anhydrides simples, était autre que celle dont ce savant s'était servi, et le corps connu n'avait pas encore été étudié à fond.

Il y avait différentes méthodes à suivre pour obtenir ces corps. On pouvait d'abord transformer l'un des groupements acides (carboxyles) de l'acide bibasique en éther-sel, p. e. éthylique, et l'autre en sel métallique, p. e. de potassium. On a alors un sel potassique d'un acide monobasique avec lequel on peut de la façon ordinaire obtenir l'anhydride, à savoir par l'action de son chlorure. Il faudrait donc dans une autre molécule de l'acide bibasique transformer l'un des carboxyles en carboxéthyle et l'autre en chlorure alors on obtient le chlorure de l'acide monobasique correspondant et on peut faire réagir le sel et le chlorure pour obtenir l'anhydride simple. C'est une application de l'ancienne méthode générale de Gerhardt [2]) qui peut être simplifiée encore, ainsi que Gerhardt l'a déjà indiqué, parce que la préparation du chlorure peut se faire par l'action du sel avec l'oxychlorure de phosphore et qu'on n'a pas besoin de séparer le chlorure à l'etat pur mais qu'on peut le faire réagir immédiatement sur un excès du sel, de sorte que la préparation de l'anhydride se réduit à l'action de l'oxychlorure de phosphore sur un excès du sel. On peut donc faire réagir tout simplement l'oxychlorure de phosphore sur les sels potassiques des éthers monoéthyliques des acides

---

[1]) Bull. Soc. chim. (3) 23. p. 509.

[2]) Ann. de Liebig. 87.

bibasiques pour obtenir les éthers anhydrides en question.

Si l'on se souvient que les chlorures ne sont en réalité que des anhydrides mixtes d'acides organiques et inorganiques et que les anhydrides mixtes ont une tendance à se dédoubler en anhydrides simples par la chaleur, surtout les anhydrides mixtes d'acides organiques, ainsi que GERHARDT l'a déjà démontré, on entrevoit facilement qu'on peut aussi préparer un éther-sel-anhydride en transformant d'abord p. e l'un des carboxyles de l'acide bibasique en éther éthylique et l'autre en anhydride mixte organique et puis en chauffant ce dernier, pour le dédoubler en deux anhydrides simples. C'est ce qu'a fait M. BOUVEAULT [1]); voulant préparer l'anhydride mixte de l'acide acétique et de l'oxalate monoéthylique, il l'a décomposé par la chaleur, ce qui lui fournit l'anhydride acétique et l'anhydride éthyloxalique.

Seulement on peut obtenir cet anhydride mixte de deux manières, car on peut partir du sel potassique de l'oxalate monoéthylique et le faire réagir avec le chlorure d'acétyle ou bien on prend le chlorure éthyloxalique avec l'acétate de potassium; c'est la dernière méthode qu'a suivie M. BOUVEAULT.

J'ai préparé les anhydrides des éthers monoéthyliques des acides oxalique, succinique et glutarique et j'ai essayé les diverses méthodes dont j'ai parlé; en outre j'ai tâché aussi d'obtenir le dérivé malonique correspondant.

En général les corps à deux (ou plus) fonctions ont un intérêt tout spécial, soit que ces deux fonctions sont égales ou inégales et qu'elles puissent réagir ensemble ou non, pour résoudre la question de leur influence réciproque. Dans le cas qui nous occupe p. e les deux fonctions, celle d'éther-sel et celle d'anhydride, peuvent toutes deux réagir avec l'ammoniaque. De la vitesse avec laquelle l'ammoniaque réagit sur les éthers-sels et sur les anhydrides en général on ne saurait prédire laquelle de ces fonctions sera attaquée

---

[1]) l. c.

en premier lieu lorsqu'elles se trouvent ensemble dans une molécule; pourvu qu'elles n'exercent pas d'influence l'une sur l'autre, on s'attendrait en se basant sur des considérations purement chimiques à ce que la fonction d'anhydride soit attaquée en premier lieu, c'est aussi ce que l'expérience même a démontré et de là on peut conclure qu'en effet dans les conditions où j'ai opéré la fonction d'anhydride réagit plus facilement avec l'ammoniaque que celle d'éther-sel et que l'influence réciproque de ces deux fonctions est nulle. Néanmoins il se peut que des propriétés, telles que la solubilité ou l'insolubilité des produits, ou d'autres conditions pussent renverser le résultat et que la distance des deux fonctions dans la molécule jouât aussi un rôle.

CHAPITRE I.

Je donnerai dans ce chapître quelques observations et remarques sur la préparation et les propriétés des substances qu'il m'a fallu pour mes recherches; à savoir:

1°. Sur les sels métalliques des éthers-sels acides des acides oxalique, malonique, succinique et glutarique; ce sont donc des sels mixtes organiques (éthyliques) et inorganiques (potassique ou sodique) de ces acides bibasiques.

2°. Sur les anhydrides internes des acides succinique et glutarique.

3°. Sur les chlorures des éthers-sels des acides oxalique (le chlorure d'éthyloxalyle) et succinique. Quant à la dénomination il est difficile d'employer le nom de chlorure d'éthyle succinyle, parce qu'on pourrait se tromper avec le chlorure de l'acide éthylsuccinique, puis qu'on dit chlorure de succinyle pour le chlorure de l'acide succinique. Je propose donc les noms de chlorure oxaléthylique et de chlorure succinéthylique, pour

$Cl.OC.CO_2C_2H_5$ et $Cl.OC.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$

1°. J'ai toujours employé des éthers sels éthyliques et pour les acides oxalique et malonique les sels métalliques de potassium, pour les acides succinique et glutarique les sels de sodium.

a. Pour la préparation de l'oxalate d'éthyle et de potassium j'ai suivi la méthode de M. CLAISEN (ou ZEDEL) [1]) qui consiste à décomposer l'oxalate éthylique neutre par de l'acétate de potassium en solution aqueuse et que j'ai trouvée excellente.

0.3010 gr. donnèrent 0.1672 gr. K_2SO_4;
Donc trouvé: 24.9 % K. Calculé: 25.0 %.

b. Pour la préparation du malonate d'éthyle et de potassium j'ai suivi la méthode de M. FREUND [2]) d'après laquelle on ajoute une solution de potasse dans l'alcool absolu à celle du malonate éthylique neutre dans le même dissolvant. J'ai dissout le sel mixte dans l'alcool absolu bouillant pour le séparer du malonate neutre de potassium, dont il se forme toujours une petite quantité et je l'ai obtenu alors en grandes écailles nacrées.

0.2664 gr. donnèrent 0.1364 gr. K_2SO_4;
Donc trouvé: 22.95 % K. Calculé: 22.94 %

M. MARGUÉRY [3]), qui l'a préparé aussi selon FREUND, semble s'être trompé dans la quantité d'alcool qu'il faut employer, à moins qu'il n'y ait une faute d'impression.

J'ai observé que le malonate attire plus rapidement l'humidité de l'air que l'oxalate et aussi qu'il est beaucoup plus soluble dans l'alcool absolu. J'ai recristallisé facilement 25 gr. dans 200 c.c. de ce dissolvant.

c. Le succinate d'éthyle et de sodium fut préparé selon la méthode de M. BLAISE [4]) qui ajoute lentement, en agitant et en refroidissant, une solution d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu à un mélange d'anhydride

[1]) B. d. D. ch. G. **24**. p. 127.
[2]) B. d. D. ch. G. **17**. p. 780.
[3]) Bull. Soc. chim. (3) **33**. p. 541.
[4]) Bull. Soc. chim. (3) **21**. p. 643.

succinique et d'alcool absolu. J'ai préféré cette méthode à celle qui est suivie par M.M. Brown et Walker [1]) et par M.M. von Miller, Hofer et Reindel [2]) et qui est analogue à celle de Freund pour le malonate, parce que la dernière donne toujours environ 20 % du succinate potassique neutre, tandis que M. Blaise n'obtint que très peu de ce produit accessoire. Pourtant je ne partage pas l'opinion de M. Blaise que la quantité dépend de ce que l'opération ait été plus ou moins bien conduite. J'en ai obtenu des quantités différentes quoique travaillant apparemment dans les mêmes conditions. Je ne crois pas que ce soit dû à des traces d'eau plus ou moins fortes dans différents cas, car en prenant toutes les précautions possibles pour les exclure, j'ai obtenu néanmoins la même quantité, à savoir environ 4 % du succinate mixte d'éthyle et de sodium.

Le sel mixte qui reste dissout dans l'alcool peut en être précipité par l'éther mais sous forme de gelée qui se laisse difficilement filtrer. Mieux vaut distiller l'alcool dans le vide et extraire le résidu par l'éther pour enlever les traces de succinate d'éthyle que M. Blaise y croit présentes [3]); ou dissoudre le sel dans une très petite quantité d'eau, l'extraire par l'éther, l'évaporer et sécher dans le vide. Il est alors cristallisé en fines aiguilles très solubles dans l'alcool absolu et très hygroscopiques.

0.2852 gr. donnèrent 0.1204 Na_2SO_4;
Donc trouvé: 13.67 % Na. Calculé: 13.69 %.

d. Le glutarate d'éthyle et de sodium fut obtenu de la même manière que le succinate au moyen de l'anhydride glutarique. Il se formait aussi un petit peu d'un précipité blanc peu ou point soluble dans l'alcool, je présume que c'est le glutarate de sodium neutre, et il fut

---

[1]) Ann. de Liebig **261**. p. 107 et **274**. p. 41.

[2]) Ber. d. D. ch. G. **28**. p. 2431.

[3]) Je n'ai pu trouver l'éther succinique; je doute donc à sa formation et je crois plutôt que le sel neutre se forme par l'action de l'éthylate de sodium sur le sel mixte.

séparé par filtration. La solution alcoolique est évaporée au bain-marie dans le vide, le résidu repris avec un peu d'eau, cette solution extraite par l'éther, est évaporée de la même façon.

On l'obtient alors cristallisé en fines plaques, blanches, très solubles dans l'alcool et très hygroscopiques.

0.3015 gr. donnèrent 0.1153 gr. Na_2SO_4;
Donc trouvé: 12.4 % Na. Calculé: 12.6 %.

Je ne sais pas que le glutarate d'éthyle et de sodium ait jamais été préparé; c'est pourquoi je veux communiquer que j'ai ajouté l'anhydride glutarique à 10 f. son poids d'alcool absolu dans lequel il n'est pas tout à fait soluble et que j'ai dissous la quantité théorique de sodium dans la moitié du volume d'alcool absolu de la solution glutarique. J'ai ajouté lentement la dernière solution à la première en agitant et en refroidissant dans de l'eau glacée. L'anhydride glutarique disparaît plus tôt que l'anhydride succinique. Le rendement est excellent.

Je tiens à fixer l'attention sur l'hygroscopicité de ces deux sels sodiques: le succinate et le glutarate d'éthyle et de sodium.

2°. *a.* Pour obtenir l'anhydride succinique j'ai essayé d'abord diverses méthodes, p. e. le chauffage de l'acide dans un courant d'air sec; puis le chauffage avec P_2O_5; enfin cette dernière méthode sous pression réduite à 15 m.m.; c'est de la dernière façon que j'eus environ 15 % de la quantité théorique, rendement qui ne me contenta pas. Alors j'ai essayé la méthode de M. Anschütz [1]), recommandée aussi par M. Blaise [2]), c'est à dire avec le chlorure d'acétyle. On admet qu'il se forme d'abord un anhydride mixte d'acétyle et de succinyle qui se dédouble ensuite dans les deux anhydrides simples, celui de l'acide acétique et celui de l'acide succinique. Mais alors comment expli-

[1]) Ann. de Liebig. 226. p. 8.
[2]) Bull. Soc. chim. (3). 21. p. 643.

quer la formation par l'anhydride acétique, observée par M. Anschütz [1])? Faudrait-il admettre que l'anhydride acétique réagit simplement comme déshydratant, donc d'une tout autre façon que l'anhydride mixte, le chlorure d'acétyle? il me semble que c'est difficile et également difficile d'expliquer la réaction de la même façon.

Quoiqu'il en soit j'ai obtenu un bon résultat avec le chlorure d'acétyle même en en employant moins qu'il n'était indiqué, seulement un peu plus que deux molécules par molécule de l'acide. En chauffant le dégagement de gaz chlorhydrique commence à 40° et lorsqu'après deux heures environ la température du bain est arrivée à 80° le dégagement cesse et après refroidissement la majeure quantité de l'anhydride, environ 95 % de la théorie, se sépare à l'état cristallisé, séché dans le vide sur de la chaux il est assez pur. Une fois je l'ai recristallisé dans le tétrachlorure de carbone.

b. J'ai préparé l'anhydride glutarique de la même façon. L'acide fut chauffé à 40° avec son double poids de chlorure d'acétyle; le gaz chlorhydrique se dégage et l'acide se dissout mais l'anhydride ne cristallise pas par le refroidissement. On distille alors sous une pression réduite à 15 m. m. et le résidu, qui est l'anhydride, est cristallisé par l'éther, dans lequel il est très soluble à l'ébullition, peu à 15°. On peut aussi distiller l'anhydride dans le vide.

De la solution éthérée il cristallise en longues aiguilles à point de fusion de 56—57°. Cette méthode me semble de beaucoup préférable à celle dont M. Vorrman [2]) s'est servi.

3°. *a.* J'ai essayé diverses méthodes indiquées dans la littérature pour la préparation du chlorure oxaléthylique (chlorure d'éthyloxalyle). M. Henry [3]) l'obtint le premier en versant de l'oxychlorure de phosphore en petit excès sur l'oxalate d'éthyle et de potassium et en distillant lorsque

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 10. p. 1883.
[2]) Ce Rec. 23. p. 267.
[3]) Ber. d. D. ch. G. 4. 599.

la réaction énergique avait cessé. D'abord je me permets de faire une remarque, sur laquelle je reviendrai dans la suite de ce mémoire, que pour obtenir le meilleur rendement du chlorure désiré il vaudrait mieux agir à l'inverse et ajouter le sel par petites quantités à l'oxychlorure. En outre si on a l'oxychlorure en excès il est bien difficile de séparer après le chlorure cherché de cet excès d'oxychlorure de phosphore. M. Henry dit avoir obtenu après quelques rectifications un produit suffisamment pur; néanmoins le point d'ébullition 140° est plus haut que celui qui a été indiqué par d'autres auteurs et trouvé par moi-même.

Une autre méthode, mentionnée par M. Henry, sans qu'il l'ait exécutée à ce qu'il semble, c'est l'action du pentachlorure de phosphore sur l'oxalate d'éthyle et de potassium. Je l'ai essayé et j'ai trouvé que le résultat est bien différent selon qu'on ajoute le sel au pentachlorure, ou inversement, le chlorure au sel. C'est la première façon d'agir qui seule a donné un résultat assez satisfaisant; après la réaction j'ai ajouté du benzène sec, puis filtré à l'abri de l'air et distillé. Il fallait une distillation fractionnée, répétée plusieurs fois, avant d'obtenir un corps pur, exempt de phosphore et ayant la teneur exigée en chlore. Le point d'ébullition était situé à 135°.

Le même chlorure fut obtenu en faisant réagir le pentachlorure de phosphore sur l'oxalate monoéthylique. La réaction était déjà très vive à la température ordinaire et le fractionnement devait être répété plusieurs fois pour obtenir le corps pur. L'oxalate monoéthylique étant d'une préparation difficile je n'ai pas essayé la méthode de Diels et Nawiasky [1]) c'est à dire l'action du chlorure de thionyle sur ce corps.

La majeure partie du chlorure oxaléthylique, avec lequel j'ai travaillé, a été obtenue par l'oxalate diéthylique et le pentachlorure de phosphore, méthode de V. v. Richter [2]),

---

[1]) B. d. D. ch. G. 37. p. 3678.

[2]) B d. D. ch. G. 10. p. 2229.

améliorée par M. Anschütz [1]) en ce sens qu'il a d'abord séparé le premier produit de la réaction, à savoir l'éther diéthylique de l'acide dichloroglycolique ou dichloro-oxalique à l'état de pureté, qu'il a décomposé ensuite par la chaleur en chlorure d'éthyle et chlorure oxaléthylique. Ayant observé que le dédoublement de l'éther dichloroglycolique n'est jamais total quand on suit les indications de M. Anschütz, puisque le point d'ébullition du liquide ne descend que de 190° à 160° et qu'à 160° le dédoublement n'a plus lieu que très lentement, j'ai modifié la préparation et je l'ai exécutée ainsi qu'il suit.

Dans un ballon à réfrigérant ascendant je chauffai des quantités équimoléculaires d'oxalate diéthylique et de pentachlorure de phosphore au bain d'air pendant 10 heures en restant toujours un peu au dessous de 130°, de sorte qu'il se forme le moins possible de chlorure d'éthyle, ce que pourtant je n'ai jamais pu prévenir entièrement. Puis je soumis le produit à une distillation fractionnée dans le vide, répétée jusqu'à ce que la partie au plus haut point d'ébullition fût exempte de phosphore. Cette partie a été ensuite distillée quelques fois sous pression atmosphérique où elle se décomposa en chlorure d'éthyle et chlorure oxalyléthylique. Enfin je procédai au fractionnement et après deux ou trois rectifications le produit était pur. Il bouillait alors à 135°. Le poids spécifique fut trouvé $\frac{20°}{4°} = 1{,}2226$.

L'analyse élémentaire a donné le résultat suivant:

0.2542 gr. donnèrent 0.2667 gr. AgCl; 0.2441 gr. donnèrent 0.2542 gr. AgCl
0.2186 gr. donnèrent 0.2809 gr. CO_2 et 0.0708 gr. H_2O
0.2391 gr. donnèrent 0.3081 gr. CO_2 et 0.0805 gr. H_2O
Donc trouvé: 35.0—35.1 % C; 3.6—3.7 % H; 25.9—25.8 % Cl
Calculé pour $C_4H_5O_3Cl$: 35.2 % C; 3.7 % H; 26 % Cl.

MM. Peratoner et Strazzeri [2]) ont aussi modifié la méthode de M. Anschütz, mais ils gardent la décomposition du dichlo-

---

[1]) B. d. D. ch. G. 19. p. 2159.
[2]) Gaz. chim. ital. 21. p. 301.

roglycolate par un chauffage à réfrigérant ascendant pendant trois heures à 160°—170°, ce qui ne sert à rien, puisque la décomposition n'est que partielle dans ces circonstances. Aussi l'ai-je remplacé par quelques distillations, ce qui mène plus tôt à un produit pur. Le produit de MM. Peratoner et Strazzeri bouillait de 128°—132°; il n'était donc pas encore pur.

b. Le chlorure succinéthylique fût obtenu par MM. Michaelis et Hermens [1]) en faisant tomber goutte à goutte de l'oxychlorure de phosphore sur le succinate d'éthyle et de sodium, ce que je désapprouve. Il faut agir à l'inverse et ajouter le sel par petites quantités à la fois à l'oxychlorure. En agissant de cette façon j'ai obtenu un rendement de plus de 75 % tandis que ces Messieurs n'atteignaient que 36 %. Mon produit bouillait sous 20 m. m. à 92°.

0.2734 gr. donnèrent 0.2372 gr. AgCl;
Donc trouvé: 21.5 % Cl. Calculé: 21.6

La méthode par le trichlorure de phosphore et le succinate monoéthylique, indiquée par M. Blaise [2]) est beaucoup moins facile, puisqu'il faut d'abord préparer le succinate monoéthylique avec le succinate d'éthyle et de sodium; aussi ne l'ai-je pas essayée.

CHAPITRE II.

A. Anhydride oxaléthylique.

$$C_2H_5O_2C.CO-O-OC.CO_2C_2H_5$$

a. Préparation.

L'oxalate monoéthylique étant un acide monobasique la première méthode qui s'offre pour obtenir son anhydride est de faire réagir son chlorure avec son sel de potassium. Dans cette réaction on ne pouvait pas attendre de produits

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 25. p. 2747.
[2]) Bull. Soc. chim. (3) 21. p. 640.

accessoires si du moins l'anhydride était assez stable. Un essai préliminaire m'apprit qu'il n'y avait aucun dégagement de gaz dans cette réaction. Pour modérer la réaction j'ajoutais une grande quantité d'éther sec au sel bien séché à 100° et réduit en poudre fine et j'y fis tomber goutte à goutte le chlorure en agitant la masse et en refroidissant avec de l'eau glacée, ayant soin que tout accès d'humidité dans l'appareil fût impossible. Je m'attendais à ce que l'anhydride cherché fut soluble dans l'éther et que la réaction serait terminée lorsque la solution éthérée ne contiendrait plus de chlore. Pour surcroît j'ai employé un peu plus du sel qu'il n'en fallait théoriquement. En employant 30 gr. du sel et 300 c. c. d'éther et en abandonnant le mélange à la température ordinaire, l'éther était exempt de chlore après quatre fois 24 heures. La solution fut alors filtrée à l'abri de l'air, le chlorure de potassium lavé à l'éther et la solution éthérée distillée au bain-marie au dessous de 50°. Enfin on réduisit la pression dans l'appareil jusqu'à 15 m. m. et on garda le liquide quelque temps dans ces conditions pour éliminer toute trace d'éther. Le résidu s'était faiblement coloré en jaune. L'analyse démontra que le produit n'était pas pur. Alors il fut distillé sous une pression moindre que 1 m. m. obtenu au moyen d'une pompe à eau et à mercure. Il était difficile d'obtenir un produit incolore [1]; cependant après quelques distillations j'y réussis assez bien, car l'analyse donna les chiffres suivants:

0.1669 gr. donnèrent 0.2724 gr. CO_2 et 0 0724 gr. H_2O
0.1827 gr. donnèrent 0.2927 gr. CO_2 et 0.0791 gr. H_2O
Donc trouvé: 43.73—43.69 % C; 4.74—4.81 % H.
Calculé pour $C_8H_{10}O_7$: 44.04 % C; 4.59 % H.

Une seconde méthode plus simple pour obtenir l'anhydride, consiste à ne pas séparer d'abord le chlorure mais de le faire réagir, immédiatement après sa formation, avec

---

[1]) Je démontrerai plus tard que la cause probable de cette coloration est une trace de l'éther ethylique de l'acide mèsoxalique.

le sel. Déjà en 1850 GERHARDT [1]) a indiqué cette méthode pour la préparation des anhydrides en général. C'est lui aussi qui recommande pour la préparation des chlorures, d'ajouter le sel par petites quantités à l'oxychlorure de phosphore, pour que le chlorure formé ne trouve pas de sel pour y réagir et au contraire d'ajouter l'oxychlorure de phosphore au sel et en excès pour obtenir l'anhydride. GERHARDT croyait qu'il fallait trois molécules d'un sel sur une de l'oxychlorure pour obtenir un chlorure, mais GEUTHER [2]) a démontré plus tard qu'il n'en faut que deux, puisqu'il ne se forme pas le PO_4Na_3 mais $NaCl + NaPO_3$; donc il faut employer 4 molécules de sel sur une de l'oxychlorure quand on veut obtenir un anhydride.

J'ai donc pris un ballon à long col fermé par un bouchon doublement percé livrant passage à un tube à chlorure de calcium et à un entonnoir à robinet. Dans le ballon furent versés 51 gr. du sel et 400 c. c. d'éther sec; dans l'entonnoir 12.5 gr. $POCl_3$ pur avec 50 c. c. d'éther sec. En refroidissant le ballon avec de la glace pilée j'y fis couler lentement en agitant la solution de l'oxychlorure et j'abandonnais le mélange pendant 3 jours à la température ordinaire. La solution éthérée était alors exempte de chlore. Je la filtrai à l'abri de l'air, lavai les sels à l'éther et distillai l'éther au bain-marie au dessous de 60°. Puis je raréfiai l'air dans le ballon pour éliminer le reste de l'éther et enfin je procédai à une rectification sous une pression de moins qu'un m. m. J'obtins ainsi 22 gr. d'un liquide très faiblement coloré en jaune, passant à 88°. L'analyse ne suffisant pas, j'ai fractionné le produit sous faible pression et la fraction moyenne donna les résultats suivants à l'analyse.

0.1821 gr. donnèrent 0.2926 gr. CO_2 et 0.0755 gr. H_2O
0.1793 gr. donnèrent 0.2881 gr. CO_2 et 0.0750 gr. H_2O
Donc trouvé: 43.82—43.82 % C; 4.61—4.65 % H.
Calculé pour: $C_8H_{10}O_7$: 44.04 % C; 4.59 % H.

---

[1]) Ann. de LIEBIG. 87.
[2]) Ann. de LIEBIG. 123. p. 113.

Le corps était donc assez pur. En l'entourant d'un mélange de neige carbonique et d'éther, il formait d'abord une masse vitreuse, qui plus tard, lorsque la tempèrature monta, se cristallisa. Ces cristaux avaient le point de fusion de 4°.

Pendant la distillation j'avais observé quelques petits cristaux blancs, bien formés, dans le col du ballon distillatoire. La quantité en était minime, cependant suffisante pour en déterminer le point de fusion, qui fut trouvé à 57°. [1])

J'ài pu simplifier et abréger encore la méthode de préparation en ajoutant l'oxychlorure de phosphore en une fois et sans refroidir au mélange du sel et de l'éther sec et en chauffant au bain marie jusqu'à l'ébullition de l'éther. Après 12 heures la solution était déjà exempte de chlore.

Elle fut filtrée et l'éther distillé. Le résidu, sans être distillé, fut refroidi à 0° et au moyen d'un des petits cristaux de la préparation antérieure on le fit cristalliser. Lorsque la moitié environ s'était déposée en cristaux on déversa la partie liquide et on répéta cette opération avec les cristaux. Le point de fusion monta au dessus de 7° mais resta toujours un petit peu au dessous de 8°.

Plus tard lorsque j'eus pris connaissance du travail de M. Bouveault, mentionné dans l'introduction de ce mémoire, j'ai préparé l'anhydride oxaléthylique encore une fois de la façon suivante, qui repose sur le même principe de la décomposition par la chaleur de l'anhydride mixte [2]) de l'acide acétique et de l'oxalate monoéthylique. Seulement j'ai produit cet anhydride mixte d'une manière plus facile en faisant réagir ensemble l'oxalate d'éthyle et de potassium avec le chlorure d'acétyle, corps qu'on peut plus facilement obtenir à l'état pur, que le chlorure oxaléthylique.

J'ai fait réagir l'oxalate d'éthyle et de potassium avec le

---

[1]) Ces cristaux ont été identifiés plus tard avec l'éther éthylique hydraté de l'acide mèsoxalique ou oxomalonate éthylique.

[2]) Méthode déjà recommandée par Gerhardt. Ann. 87, pour obtenir quelques anhydrides.

chlorure d'acétyle en quantités équimoléculaires dans l'éther à l'ébullition; après cinq heures j'ai filtré et lavé le sel à l'éther, puis distillé l'éther. Le résidu fut distillé sous une pression de 16 m. m. En fractionnant j'ai obtenu une tête passant dans une rectification sous 761 m. m. à 139°, donc de l'anhydride acétique, et une queue bouillant sous 16 m. m. à 140°. Cette dernière, refroidie par l'éther et la neige carbonique, se cristallisa lorsque je frottai la paroi du vase avec un fil de platine, tandis que la température montait. Le point de fusion fut trouvé entre 7° et 8°.

L'analyse fournit le résultat suivant:

0.2210 gr. donnèrent 0.3566 gr. CO_2 et 0.0917 gr. H_2O
0.2185 gr. donnèrent 0.3526 gr. CO_2 et 0.0912 gr. H_2O
Donc trouvé: 44.01—44.01 % C; 4.61—4.64 % H.
Calculé pour $C_6H_{10}O_7$: 44.04 % C; 4.59 % H.

L'anhydride oxaléthylique est donc un corps qui peut être préparé de diverses manières qui sont assez faciles.

b. Propriétés.

Comme il a déjà été dit: l'anhydride oxaléthylique est à la température ordinaire un liquide incolore, à faible odeur, rappelant un peu celle des éthers éthyliques d'acides bibasiques, distillant dans le vide absolu à 85° sans ébullition, bouillant sous 15 m. m. à 139°, sous 16 m. m. à 140°. Il cristallise par le refroidissement et fond à environ 8°.

Le poids spécifique fut déterminé sur trois quantités, dont la première est celle qui est obtenue au moyen de $POCl_3$ par distillation fractionnée, la seconde par la congélation partielle de la première, la troisième est celle qu'on obtient par le chlorure d'acétyle.

La détermination a été faite avec un picnomètre:

$$\text{I. } d\frac{13°5}{4°} = 1.2477, \quad \text{II. } d\frac{13°5}{4°} = 1.2483, \quad \text{III. } d\frac{13°5}{4°} = 1.2479$$

donc en moyenne 1.2480 à $\frac{13°5}{4°}$.

L'indice de réfraction, déterminé à l'aide d'un réfracto-

mètre de PULFRICH à la lumière du sodium à 20° et à 25°, est le suivant pour ces trois quantités:

I. à 20° $n_D = 1.42765$ à 25° $= 1.42595$
II. à 20° $n_D = 1.42755$ à 25° $= 1.42585$
III. à 20° $n_D = 1.42765$ à 25° $= 1.42595$
Donc en moyenne: à 20° 1.42762; à 25° 1.42592

L'anhydride oxaléthylique est soluble en toutes proportions dans l'éther, peu soluble dans l'essence de pétrole. Il attire l'humidité de l'air et est décomposé assez rapidement par l'eau en formant de l'acide oxalique.

J'ai dosé l'acide oxalique qu'il produit. A cette fin j'ai pesé une quantité dans une ampoule en verre, que j'ai brisée sous l'eau contenant de la potasse caustique pure. Après 24 heures j'ai acidifié le liquide par l'acide acétique et précipité par l'acétate de calcium à chaud. Ce précipité fut filtré, lavé et calciné

0.5680 gr. donnèrent 0.2910 gr. CaO
0.3791 gr. donnèrent 0.1942 gr. CaO
Donc trouvé: 82.34 % d'acide oxalique; Calculé: 82.57 %

J'ai dosé aussi l'oxéthyle par la méthode de ZEISEL:

0.2887 gr. donnèrent 0.6179 gr. AgI
0.3000 gr. donnèrent 0.6423 gr. AgI
Donc trouvé: 41.1 %; Calculé pour $C_8H_{10}O_7$: 41.3 % C_2H_5O. Il contient donc deux groupes oxéthyle.

J'ai étudié ensuite l'action du gaz ammoniac sec. Dans un flacon de 1150 c. c. rempli de gaz ammoniac sec, et muni d'un bouchon, livrant passage à un entonnoir à robinet et à un tube à robinet lié avec un petit tube à chlorure de calcium, je fis couler par l'entonnoir une solution éthérée de 5.67 gr. de l'anhydride. Instantanément il se formait une masse blanche sous dégagement de chaleur. Après avoir bien agité plusieurs fois le flacon, je remarquais en ouvrant un peu le robinet que le gaz ammoniac avait disparu, sinon totalement du moins pour la majeure partie. J'ajoutais encore de l'éther et j'agitais de nouveau le flacon, puis j'enlevais la solution éthérée en évitant que l'air humide entrât dans

le flacon. L'éther fut évaporé, il en restait une substance blanche, cristallisée en fines aiguilles. Je répétais l'extraction par l'éther jusqu'à l'épuisement et j'obtins ainsi 2.75 gr. dont le point de fusion se trouvait à 113°—114°. Recristallisé par l'eau le point de fusion resta 114°. Un dosage d'azote selon KJELDAHL eut le résultat suivant:

0.2444 gr. donnèrent une quantité d'ammoniaque neutralisant 21.47 c. c. d'acide sulfurique contenant 0.04825 mol. gram. par litre.

0.2331 gr. donnèrent une quantité d'ammoniaque neutralisant 20.4 c. c.

Donc trouvé: 11.87—11.82 % Az; Calculé pour $C_4H_7O_3Az$: 11.96 %

C'est donc bien l'oxaméthane ou oxamate d'éthyle.

Après avoir épuisé le produit de l'action de l'ammoniaque par l'éther le flacon fut cassé et la substance blanche qui s'y trouvait rassemblée aussi vite que possible, puisqu'elle semblait hygroscopique. J'en recueillis environ 3 gr.

Un dosage d'azote selon KJELDAHL fournit le résultat suivant:

0.2694 gr. donnèrent une quantité d'ammoniaque saturant 20.65 c. c. de l'acide sulfurique susdit.

0.2464 gr. donnèrent une quantité d'ammoniaque saturant 18.7 c. c. de ce même acide.

Donc trouvé: 10.35—10.26 % Az; Calculé pour $C_4H_9O_4Az$: 10.37 %

Dosage de l'acide oxalique. Je fis bouillir la substance avec une faible solution de potasse jusqu'à ce que l'ammoniaque fût expulsée, puis j'ai acidulé le liquide par l'acide acétique et précipité par l'acétate de calcium. Après dessèchement du précipité lavé et calcination

0.2773 gr. donnèrent 0.1155 gr. CaO

0.1956 gr. donnèrent 0.0814 gr. CaO

Donc trouvé: 66.9 % d'acide oxalique; Calculé pour $C_4H_9O_4Az$: 66.7 %

Le second produit est donc l'oxalate d'éthyle et d'ammonium, sel blanc et hygroscopique.

L'anhydride oxaléthylique s'est donc transformé par l'ammoniaque en oxaméthane et oxalate d'éthyle et d'ammonium, et la fonction d'anhydride seule a réagi.

En dernier lieu j'ai un peu étudié la décomposition de l'anhydride par la chaleur. Elle diffère selon la température

à laquelle on le soumet et donne d'autres produits à 150° qu'à 240°. Si l'on chauffe rapidement une petite quantité, en la plongeant tout d'un coup dans un bain chauffé d'avance à 240°, un dégagement de gaz commence bientôt et la réaction est terminée en quelques minutes. On peut recueillir une quantité d'acide carbonique correspondant à peu près à une molécule par molécule de l'anhydride et il distille un liquide jaune verdâtre. Ce liquide distilla sans décomposition appréciable à 210° et ressemblait beaucoup à l'éther éthylique anhydre de l'acide mèsoxalique. C'est pourquoi j'y ai ajouté de l'eau par laquelle il cristallisa. Ces cristaux recristallisés par l'éther et par l'essence de pétrole avaient le point de fusion 57° ce qui est le point de fusion de l'éther susdit hydraté.

L'analyse élémentaire de ces cristaux fournit le résultat suivant:

0.1557 gr. donnèrent 0.2488 gr. CO_2 et 0.0882 gr. H_2O
Donc trouvé: 43.58 % C, 6.29 % H; Calculé pour $C_7H_{12}O_6$: 43.75 % C, 6.25 % H

Le ballon dans lequel la décomposition de l'anhydride s'était produite contenait après la réaction un liquide très épais qui n'avait pas distillé à 240°. Je l'estime à environ la moitié de ce qui avait passé. Rectifié sous une pression de 16 m. m. il passa à 220°. C'est un liquide incolore, très épais, ne formant pas de cristaux avec de l'eau.

L'analyse élémentaire fournit des chiffres correspondant à ceux qu'exigerait le mèsoxalate diéthylique anhydre, car

0.2354 gr. donnèrent 0.4181 gr. CO_2 et 0.1222 gr. H_2O
0.2119 gr. donnèrent 0.3763 gr. CO_2 et 0.1108 gr. H_2O
Donc trouvé: 48.4—48 4 % C, 5.77—5.81 % H;
Calculé pour $C_7H_{10}O_5$: 48.3 % C, 5.75 % H.

Le poids moléculaire, déterminé tant par voie ébullioscopique selon Landsberger que par voie cryoscopique selon Beckmann dans le benzène, fut trouvé 341 et 327; 352 et 331; la formule double du mèsoxalate diéthylique $C_{14}H_{20}O_{10}$ exigerait 348. C'est peut-être un polymère mais je n'ai aucune idée de sa structure chimique.

En tout cas la décomposition principale de l'anhydride à 240° fournit le mèsoxalate diéthylique et CO_2.

La décomposition qui commence à 150° donne plus d'acide carbonique, un peu moins que deux molécules par molécule d'anhydride, et un peu d'un gaz inflammable, peut-être de l'oxyde de carbone; il distille un liquide ayant le point d'ébullition 56° à 764 m. m. ce qui est assez près de celui du formiate d'éthyle, dont il a du reste les propriétés; par la saponification il fournit de l'alcool et de l'acide formique. Une partie de l'anhydride se carbonise.

Je n'ai pas poursuivi cette décomposition.

B. Recherches sur l'anhydride malonéthylique.

Les résultats obtenus avec les dérivés de l'acide oxalique me firent essayer en premier lieu l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le malonate d'éthyle et de potassium sous l'éther sec. En ajoutant lentement une solution éthérée de l'oxychlorure au mélange du sel et de l'éther, refroidis par l'eau glacée, et en agitant, j'observais d'abord une coloration jaune, puis rouge. Après un séjour de quelques jours à la température ordinaire, à l'abri de l'humidité, la solution était exempte de chlore. Je filtrai à l'abri de l'air, je lavai le sel à l'éther et je distillai la solution rouge au dessous de 50°. Le résidu fut rectifié sous une pression moindre qu'un m. m. et la température fut tenue au dessous de 100°. Plusieurs jours s'écoulèrent avant qu'une partie seulement eut passée et selon l'analyse le produit n'était pas pur.

En employant une fois de l'essence de pétrole au lieu d'éther, la réaction se passa apparemment de la même façon mais lorsque je distillais après l'essence de pétrole le liquide se troubla bientôt et se sépara en deux couches; pourtant en continuant la distillation à basse température je n'obtins presque pas de résidu; probablement l'anhydride cherché n'est pas soluble dans l'essence de pétrole. Je n'ai plus répété cette expérience.

J'ai plusieurs fois exécuté la préparation dans l'éther et craignant que l'anhydride cherché ne supporterait pas la température nécessaire pour le faire passer sous une pression d'environ 1 m. m. je l'ai par la suite distillé dans un vide presque absolu sous une pression moindre que 0.01 m. m. obtenu à l'aide d'un appareil spécial, où le charbon refroidi par l'air liquide maintenait cette faible pression, même quand je faisais passer, au moyen d'un tube capillaire très fin, un peu d'air par le liquide pour faciliter l'ébullition.

En fractionnant le produit dans ces conditions aucune des trois fractions que je recueillis ne donnait à l'analyse les chiffres désirés. Alors j'ai essayé la congélation, mais après l'avoir refroidi à —80° sans qu'une cristallisation eût lieu, j'observais que lorsque la température montait jusqu'à —40° il s'en séparait une substance, non sous forme de cristaux, mais en fils très fins, comme des moisissures et répandus par toute la masse. Lorsque la température était montée jusqu'à —30° la moitié environ s'était déposée à cet état. Alors j'ai déversé autant que possible la partie encore liquide et séparé du reste qui se fluidifiait à —25°. J'ai analysé chacune de ces deux portions mais aucune ne donna de bons chiffres. Ces deux portions furent rectifiées séparément et chacune recueillie en deux fractions; mais l'analyse démontrait encore toujours un surplus d'hydrogène de 0.7 % et un déficit en carbone de 0.8 %. Une cristallisation lente dans un cryogène (bain d'alcool refroidi par l'acide carbonique) ne donna pas de meilleurs résultats.

Toutes ces expériences ayant échoué, j'ai essayé une autre méthode qui m'avait fourni d'excellents résultats avec le dérivé oxalique à savoir l'action du chlorure d'acétyle. Celle-ci devait fournir l'anhydride mixte du malonate monoéthylique et de l'acide acétique, se dédoublant par la chaleur en anhydride acétique et anhydride malonéthylique. Mais en voulant distiller le produit sous une pression de 15 m. m. j'obtins dans le récipient, refroidi par de la glace et du sel, non pas l'anhydride acétique mais un corps bien cristallisé

fondant à 17° et distillant dans une rectification sous pression ordinaire à 118° et qui n'était autre que l'acide acétique. Le résidu, fractionné dans le vide presque absolu donna un produit, dont l'analyse ne fournit pas de bons chiffres. Tous ces produits avaient une réaction acide.

Croyant que peut-être l'anhydride s'y trouvait néanmoins mais qu'il était souillé par quelque autre substance; j'ai essayé encore l'action du gaz ammoniac mais sans arriver à un produit bien défini.

La formation de l'acide acétique me fait présumer que les atomes d'hydrogène du groupement CH_2 de l'acide malonique prennent part à l'action, tant dans le cas du $POCl_3$, qu'avec le chlorure d'acétyle. Si j'avais eu le temps j'aurais essayé encore l'action du chlorure malonéthylique sur le malonate d'éthyle et de potassium, qui peut être donnera l'anhydride cherché, que je n'ai pu obtenir à l'état pur.

C. Anhydride succinéthylique.

$$C_2H_5O_2C.CH_2.CH_2.CO-O-OC.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$$

a. Préparation.

J'ai préparé cet anhydride de diverses manières, analogues à celles que j'ai décrites pour la préparation de l'anhydride oxaléthylique. D'abord j'ai essayé l'action du chlorure succinéthylique sur le succinate d'éthyle et de sodium dans l'éther. En rectifiant le produit sous une pression au dessous d'un millimètre, cela durait très long temps avant que tout eût passé. Pendant la distillation il se formait une petite quantité de cristaux dans le col du ballon distillatoire; ces cristaux avaient le point de fusion 116° et étaient de l'anhydride succinique.

Le produit liquide n'était pas encore pur à en juger par les résultats de l'analyse. Cependant en le refroidissant à 0° et en y ajoutant un petit cristal de l'anhydride succinéthylique d'une autre préparation il commença immédiatement à se cristalliser, et en séparant les cristaux à l'aide d'un appareil centrifuge, j'ai obtenu l'anhydride à l'état pur.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

En second lieu j'ai traité le succinate d'éthyle et de sodium (4 mol.) avec $POCl_3$ (1 mol.) dans l'éther sec à la température ordinaire. Après 4 jours le liquide était exempt de chlore, il fut distillé sous une pression au dessous d'un m.m. et j'obtins 40 gr. (de 70 gr. du sel) d'un produit liquide, qui donna à l'analyse encore un surplus de carbone et un déficit d'hydrogène. Par une cristallisation répétée obtenue en le refroidissant je l'obtins en cristaux du pt. de fusion 27° qui donnèrent à l'analyse le résultat suivant:

0.2002 gr. donnèrent 0.3858 gr. CO_2 et 0.1177 gr. H_2O
Donc trouvé: 52.55 % C; 6.53 % H;
Calculé pour $C_{12}H_{18}O_7$: 52.55 % C, 6.55 % H

J'ai enfin simplifié la préparation en ajoutant la solution éthérée de $POCl_3$ au succinate d'éthyle et de sodium sans refroidir et en chauffant jusqu'à l'ébullition de l'éther; après 12 heures d'ébullition le liquide était exempt de chlore. J'obtins après la distillation de l'éther 35 gr. de 50 gr. du sel, donc environ 80 % de la théorie. Il cristallisait assez facilement par le refroidissement.

Je n'ai pas essayé la méthode au chlorure d'acétyle, mais il me semble qu'elle donnera aussi un bon résultat.

On peut cristalliser l'anhydride brut en y versant de l'essence de pétrole dans lequel il est peu soluble, puis de l'éther jusqu'à ce qu'il soit dissout. Si l'on place cette solution sous une cloche et qu'on procède à l'évacuation, elle se refroidit et dépose quelques fois des cristaux limpides, bien formés du pt. de fusion 28°.

b. Propriétés.

L'anhydride succinéthylique est une substance incolore, cristallisée du pt. de fusion 28°, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'essence de pétrole, très soluble dans l'éther.

Si on le met dans l'eau contenue dans un tube à essai, il tombe au fond du tube et après quelque temps l'eau a encore une réaction neutre, portée à l'ébullition elle obtient assez vite une réaction acide.

La quantité d'oxéthyle fut déterminée selon la méthode de ZEISEL:

0.2597 gr. donnèrent 0.4402 gr. AgI
0.2900 gr. donnèrent 0.4910 gr. AgI
Donc trouvé: 32.6 % et 32.5 % de C_2H_5O; Calculé pour $C_{12}H_{18}O_7$: 32.8 %

L'action du gaz ammoniac sec fut examinée de la même façon qu'avec l'anhydride oxaléthylique, en solution éthérée. Immédiatement il se formait une substance blanche, insoluble dans l'éther, sous dégagement de chaleur; il fallait donc refroidir par de l'eau glacée. L'éther déposait par l'évaporation un corps incolore bien cristallisé en fines aiguilles fondant à 75°. Ce corps n'est pas hygroscopique et insoluble dans l'essence de pétrole. Il se dissout aisément dans l'eau, et cette solution rend les cristaux avec le même point de fusion, si on la place sur l'acide sulfurique.

L'analyse donna le résultat suivant:

0.1904 gr. donnèrent 0.3465 gr. CO_2 et 0.1314 gr. H_2O
0.1907 gr. donnèrent 16 c.c. d'Az. à 13° et 748 m.m.
0.1927 gr. donnèrent 15.9 c.c. d'Az. à 18° et 779 m.m.
Donc trouvé: 49.63 % C, 7.67 % H, 9.71—9.72 % Az
Calculé pour $C_6H_{11}O_3Az$: 49.66 % C, 7.59 % H, 9.66 % Az

Le corps a donc la composition du succinamate d'éthyle, qui n'est pas encore connu. Le dérivé méthylique a été préparé par M.M. HOOGEWERFF et VAN DORP [1]) et fond plus haut 89°—91°.

Il était assez difficile d'épuiser par l'éther le produit de la réaction du gaz ammoniac sur l'anhydride succinéthylique et cependant je tenais à faire connaître aussi le second produit de la réaction, qui semblait être très hygroscopique, déliquescent. Après l'avoir épuisé par l'éther je l'ai retiré du flacon mais il attirait immédiatement l'humidité de l'air et ne la perdait plus même dans un déssiccateur vide sur

[1]) Ce Rec 18, p. 360.

le pentoxyde de phosphore. Il était donc très difficile sinon impossible de l'analyser; cependant je crois pouvoir démontrer que c'est le succinate d'éthyle et d'ammonium. D'abord il dégage de l'ammoniaque à froid si l'on y verse une lessive caustique, ainsi que le font les sels d'ammonium; puis il donne un précipité blanc avec l'azotate d'argent en solution concentrée. Ce sel argentique avait une teneur en argent correspondant à celle qu'a le succinate d'éthyle et d'argent que j'ai préparé pour les comparer, par le succinate d'éthyle et de sodium avec l'azotate d'argent. Ce sel argentique se dissout dans l'eau, ce qui est assez remarquable.

0.1760 gr. donnèrent 0.0750 gr. Ag
0.1358 gr. donnèrent 0.0579 gr. Ag.
Donc trouvé: 42.62—42.64 % Ag; Calculé pour $C_6H_9O_4Ag$: 42.69 %

Le sel préparé avec le sel sodique fournit les chiffres suivants:

0.3570 gr. donnèrent 0.1527 gr. Ag
0.2861 gr. donnèrent 0.1223 gr. Ag
Donc trouvé: 42.77—75 % Ag; Calculé: 42.69 %

Il est donc bien probable que le second produit de l'action de l'ammoniaque sur l'anhydride succinéthylique est le succinate d'éthyle et d'ammonium et que par conséquent cet anhydride a subi une décomposition analogue à celle qui s'est produite avec l'anhydride oxaléthylique.

J'ai examiné encore un peu la décomposition de l'anhydride par la chaleur sous la pression atmosphérique. La majeure partie se carbonise et si l'on rectifie le produit obtenu, le phénomène se répète; après quatre rectifications il ne se carbonise plus et le produit est alors un mélange de beaucoup d'anhydride succinique et de peu de succinate diéthylique que j'ai pu séparer par l'essence de pétrole, dans lequel l'anhydride est insoluble, tandis que l'éther succinique s'y dissout.

D. Anhydride glutaréthylique.

$C_2H_5O_2C.CH_2.CH_2.CH_2.CO—O—OC.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$

a. Préparation.

Pour la préparation de ce corps je n'ai employé qu'une méthode-celle de l'action de $POCl_3$ en solution éthérée sur le glutarate d'éthyle et de sodium. 27 gr. du sel, 200 c. c. d'éther sec et 5.69 gr. $POCl_3$ en 25 c. c. d'éther sec. Le mélange fut chauffé au bain-marie jusqu'à l'ébullition de l'éther pendant 12 heures. La solution était alors exempte de chlore, elle fut filtrée et le sel lavé à l'éther. Après avoir éloigné l'éther par distillation, le résidu pesait 18 gr. Une minime quantité refroidie par la neige carbonique et l'éther se solidifia. On l'ajouta au reste préalablement refroidi par la glace; le tout cristallisa. Le point de fusion, déterminé comme dans les cas précédents avec le thermomètre dans la masse fondante fut trouvé de 7°—8°.

Après qu'une partie redevenue liquide avait été déversée et solidifiée à nouveau dans la glace, ces deux parties présentaient le même point de fusion. Le corps semblait donc assez pur, ce qui est confirmé par l'analyse élémentaire qui fournit le résultat suivant:

0.2272 gr. donnèrent 0.4612 gr. CO_2 et 0.1495 gr. H_2O
0.2219 gr. donnèrent 0.4515 gr. CO_2 et 0.1468 gr. H_2O

Donc trouvé: 55.4—55.5 % C; 7.31—7.35 % H
Calculé pour $C_{14}H_{22}O_7$: 55.6 % C; 7.28 % H

a. Propriétés.

L'anhydride glutaréthylique est un liquide incolore, très soluble dans l'éther, se cristallisant par le refroidissement; le point de fusion des cristaux se trouve de 7°—8°. Il distille sans décomposition sous une pression de 15 m. m. Son point d'ébullition est alors 150°. Le poids spécifique d'une partie obtenue par congélation I et d'une autre obtenue par distillation sous 15 m. m. II fut déterminé à l'aide d'un picnomètre.

Poids spéc. I. $d\,\frac{13°.5}{4°} = 1.1248$; II. $d\,\frac{13°.5}{4°} = 1{,}1242$

en moyenne 1.1245

L'indice de réfraction déterminé à l'aide d'un réfractomètre de PULFRICH fut trouvé pour les deux échantillons I et II:

à 20° I $n_D = 1.44471$ II $n_D = 1.44461$ en moyenne 1.44466
à 25° I $n_D = 1.44280$ II $n_D = 1.44270$ en moyenne 1.44275

J'ai dosé l'oxéthyle, voici le résultat:

0.3103 gr. donnèrent 0.4797 gr. AgI
0.3076 gr. donnèrent 0.4750 gr. AgI
Donc trouvé: 29.7 %; Calculé: 29.8 % C_2H_5O

Je n'ai pas examiné l'action de l'ammoniaque, ni la décomposition par la chaleur sous pression ordinaire.

CONCLUSIONS.

Les expériences décrites démontrent assez, il me semble, qu'en général les éthers-sels anhydrides simples d'acides bibasiques saturés peuvent exister. Car, bien que je n'aie pas réussi à obtenir celui de l'acide malonique, il reste encore, comme il a été dit, la méthode par le chlorure éther malonique sur le malonate d'éthyle et de potassium, que je n'ai pas essayée, et même si cette méthode échouait aussi et que la cause en fût celle que j'ai admise dans mes expériences, à savoir que les atomes mobiles d'hydrogène du groupe CH_2 prennent part à la réaction, il n'est pas douteux qu'on pourra obtenir les éthers anhydrides correspondants des acides maloniques dialkylés, si du moins il n'y a pas d'empêchement stérique, et prouver par là que ma supposition est fondée. A mon grand regret je n'ai pas encore pu la vérifier de cette manière.

Il me semble en outre bien probable qu'on pourra se procurer aussi des éthers anhydrides d'acides pluribasiques qui existeront en plusieurs variétés selon que la fonction anhydride sera formée intra- ou intermoléculairement, etc.

Quant à la méthode de préparation j'ai démontré qu'on peut obtenir les éthers anhydrides par l'action du chlorure éther sur l'éther sel, mais qu'il est beaucoup plus simple et par conséquent préférable, de ne pas séparer d'abord le chlorure, mais de faire réagir l'oxychlorure de phosphore sur un excès de l'éther sel potassique ou sodique. La présence d'une quantité suffisante d'éther sec ordinaire, dans laquelle l'éther anhydride formé se dissout, prévient sa décomposition.

Il est bien curieux que cette méthode, quoique très vieille, puisque GERHARDT [1]) l'a déjà indiquée, n'ait pas été employée jusqu'ici pour préparer les éthers anhydrides. Surtout parce que la plupart des chimistes qui ont préparé des chlorures, ont agi contre les règles données par GERHARDT. Ils versent lentement goutte à goutte l'oxychlorure de phosphore sur le sel de sorte que, dans le commencement du moins, le chlorure qui se forme trouve un excès de sel pour y réagir, et il dépend seulement de la facilité relative avec laquelle l'oxychlorure et le chlorure formé réagissent avec le sel, que l'on obtient peu de chlorure et beaucoup d'anhydride ou inversement. Les chimistes qui ont agi de cette façon erronée, car GERHARDT dit déjà qu'il faut verser le sel par petites quantités dans l'oxychlorure de phosphore pour préparer le chlorure, ont certainement eu entre les mains les éthers anhydrides sans le savoir ou du moins sans y penser et les ont détruits par la distillation. C'est à cette manière d'agir que j'attribue aussi les mauvais rendements en chlorures qu'ils ont obtenus quelquefois. P. e. M.M. MICHAELIS et HERMENS [2]) n'ont obtenu que 37 % en chlorure éther succinique de la quantité théorique, tandis qu'en opérant à l'inverse j'ai facilement obtenu un rendement de 75 %. Il est aussi douteux si l'anhydride succinique qu'ils ont trouvé, ne soit dû plutot à la décomposition

---

[1]) Ann. de LIEBIG. 87. p. 64.

[2]) B. d. D. ch. G. 25. p. 2747.

de l'anhydride succinéthylique qu'à celle du chlorure succinéthylique. En cela je ne contredis nullement leur observation que ce chlorure se décompose par la distillation, même dans le vide, en donnant un peu d'anhydride succinique et du chlorure d'éthyle, car j'ai pu l'observer aussi moi-même.

On voit donc que, conformément à ce que GERHARDT a déjà recommandé, pour préparer avantageusement un chlorure il faut verser le sel dans l'oxychlorure de phosphore, tandis que pour la préparation de l'anhydride on doit verser l'oxychlorure sur le sel, seulement, comme je l'ai vérifié, il suffit de prendre 4 molécules du sel par molécule d'oxychlorure ainsi que l'a indiqué GEUTHER et non 6 comme l'avait cru GERHARDT.

Quant aux propriétés des éthers anhydrides on peut comparer leurs points de fusion puisque les trois que j'ai obtenus sont tous des éthers éthyliques. On voit alors que, comme toujours, les dérivés des acides à nombre pair d'atomes de carbone ont leur point de fusion plus haut que ceux des acides à nombre impair ayant un atome de carbone de plus; ainsi celui du dérivé succinique est 28° celui du dérivé glutarique 7°—8°. C'est pourquoi je crois pouvoir prédire que celui du dérivé malonique doit être situé au dessous de celui du dérivé oxalique.

Je veux faire remarquer encore la presque égalité des différences entre les points de fusion de l'oxalate diéthylique et de l'anhydride oxaléthylique et ceux du succinate diéthylique et de l'anhydride succinéthylique:

Point de fusion de l'oxalate diéthylique [1])	—41°	différence 48°—49°
Point de fusion de l'anhydride oxaléthylique	+ 7°—8°	
Point de fusion du succinate diéthylique [2])	—20°.8	différence 48°.8
Point de fusion de l'anhydride succinéthylique	+ 28°	

Si cette correspondance n'est pas fortuite, mais se retrouve pour les autres termes, le point de fusion de l'anhydride

---

[1]) FRANCHIMONT et ROUFFAER. Ce Rec. 13. p. 338.

[2]) B. v. SCHNEIDER. Z. f. physik. Chem. 23. p. 233.

malonéthylique sera situé à —1° puisque le point de fusion du malonate diéthylique a été trouvé à —49°.8 [1]), et le point de fusion du glutarate diéthylique se trouvera à —41°.

Une comparaison des poids spécifiques ne nous apprend, bien que celui de l'anhydride soit plus fort que celui de l'éther diéthylique, que, tant pour les dérivés de l'acide oxalique, que pour ceux de l'acide glutarique, les différences sont loin d'être égales.

Par l'action de l'ammoniaque, j'ai démontré non seulement la présence de la fonction anhydride, mais aussi que cette fonction réagit plus facilement avec l'ammoniaque que celle d'éther-sel éthylique, ainsi que je l'avais présumé. Puisque j'ai mis ensemble deux molécules d'ammoniaque et une de l'anhydride, et que l'un des produits est soluble dans l'éther (l'oxamate- et le succinamate éthylique), il eut été possible que celui-ci subît une seconde action de l'ammoniaque en formant la diamide; mais je n'en ai trouvé aucune trace, qui, avec le dérivé oxalique surtout, par l'insolubilité dans l'eau de l'oxamide, se serait trahie facilement.

Sans doute l'action de l'eau commence aussi par la fonction anhydride et devrait donner l'oxalate monoéthylique, qui à son tour dans le milieu acide ou basique est saponifié assez facilement par l'eau. L'oxalate monoéthylique se transforme spontanément, à la température ordinaire en vase clos, en acide oxalique et oxalate diéthylique, ainsi qu'on le sait par les expériences de M. Anschütz [2]) et que je l'ai vu moi-même, et il aurait donc été possible qu'il se serait formé de l'oxalate diéthylique par la transformation spontanée de l'oxalate monoéthylique si cette transformation se passait assez vite, ce qui sans doute n'est pas le cas, parce que je n'ai pas observé la formation de l'oxalate diéthylique; la saponification par l'eau de l'oxalate monoéthylique se passe donc plus vite que sa transformation.

---

[1]) B. v. Schneider. Z. f. physik. Chem. 23. p. 233.

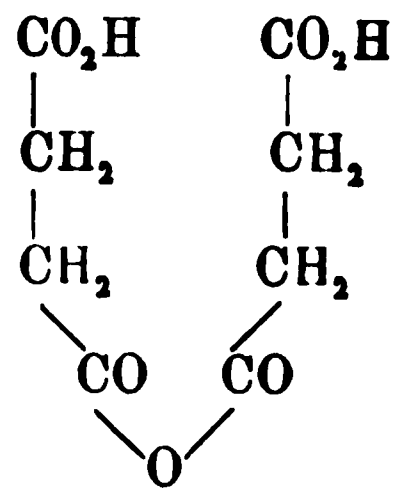
[2]) Ann. de Liebig. 254. p. 6.

Ce qui est très intéressant, à ce qu'il me semble, c'est la décomposition par la chaleur sous pression ordinaire de l'anhydride oxaléthylique, du moins en tant qu'elle fournit le mèsoxalate diéthylique. C'est la décomposition d'un anhydride en CO_2 et cétone par la chaleur, et je crois que cette méthode de préparation du mèsoxalate diéthylique est préférable à celle de M.M. Conrad et Brückner [1]) au moyen du dérivé acétylique du tartronate diéthylique.

Je n'entrerai pas dans une discussion sur le produit accessoire qui se forme en même temps, mais que je n'ai pas assez examiné.

La décomposition de l'anhydride en cétone et CO_2 aurait peut-être pu jouer un rôle dans l'avortement de mes expériences avec le dérivé malonique. Si une telle décomposition avait eu lieu, il aurait pu se former l'éther éthylique de l'acide acétonedicarbonique et ce qui est curieux, tous les produits de mes recherches sur l'anhydride malonéthylique se coloraient en violet par le chlorure ferrique, presque aussi fort que l'éther éthylique de l'acide acétonedicarbonique auquel je l'ai comparé, tandis que l'éther malonique n'a pas cette propriété.

Il me semble que la formation d'une cétone et de CO_2 d'un anhydride par la chaleur, pourrait jeter quelque lumière sur d'autres réactions. P. e. la formation de l'acide acétonediacétique (ou de sa dilactone) par le chauffage de l'acide succinique selon M. Volhard [2]). Il faudrait alors admettre que l'acide succinique donne d'abord dans ces circonstances non l'anhydride interne connu mais l'anhydride inconnu, formé de deux molécules par le départ d'une molécule d'eau, qui se décomposerait en CO_2 et acide acétonediacétique. Il n'est pas impossible que l'éther éthylique de cet acide se soit formé dans la décomposition de l'anhy-



---

[1]) D. d. D. ch. G. **24**. p. 3000.

[2]) Ann. de Liebig. **253**. p. 206.

dride succinéthylique, mais qu'il se soit carbonisé parce que je l'ai chauffé trop haut.

Peut être que la production de la palmitone par le chauffage de l'acide palmitique avec le pentoxyde de phosphore et celle de la stéarone de la même façon, décrite par M. KIPPING [1]) est dûe aussi à la formation préalable des anhydrides de ces acides et de la décomposition par la chaleur de ceux-ci. La marche de la réaction ainsi que l'a décrite l'auteur est la même que j'ai observée pour la décomposition de l'anhydride oxaléthylique c'est à dire, dès que la température de décomposition est atteinte, il y a dégagement rapide de CO_2 et la réaction est terminée en quelques minutes.

Peut être le mauvais rendement en anhydride interne, qu'on obtient en chauffant l'acide succinique avec P_2O_5, est-il causé par une semblable réaction.

APPENDICE.

Sur la distillation sous pression réduite.

Quelques fois je me suis servi du vide partiel qu'on obtient au moyen d'une trompe à eau; ce vide dépend essentiellement de la température et varie avec la pression de la vapeur de l'eau entre 10 et. 20 mm. Un très faible courant d'air sec passant au moyen d'un tube capillaire par le liquide à distiller régularise l'ébullition. Pour obtenir un vide plus complet j'ai employé la combinaison de la trompe à eau avec une pompe à mercure (selon BOLTWOOD). La pression est alors réduite à moins d'un millimètre; mais cette méthode présente quelques inconvénients. D'abord cela dure quelquefois très longtemps avant qu'on arrive à cette

---

[1]) J. Chem. Soc. **57**. p. 538 et 985.

faible pression, soit par l'humidité de l'appareil ou du mercure ou par des traces de vapeurs d'éther ou d'autres substances volatiles qui se dégagent du liquide à distiller et qui ne sont que très lentement enlevées par la pompe à mercure; aussi est-il difficile de régler l'ébullition parce qu'on ne peut que rarement se servir d'un tube capillaire, amenant une trace d'air dans le liquide, à cause du faible pouvoir enlevant de la pompe à mercure.

Après qu'un petit appareil, pour obtenir l'air liquide, fût installé dans le laboratoire j'ai suivi une autre méthode, dont le principe a été indiqué par M. DEWAR, c'est à dire le fort pouvoir absorbant du charbon de noix de coco, pour obtenir un vide presque absolu.

La figure 1 de la planche ci-jointe représente un appareil très simple dont je me suis servi plusieurs fois. A est le ballon distillatoire, B le récipient qu'on peut refroidir soit avec un mélange réfrigérant, soit s'il le faut, avec de l'air liquide. D est le tube au charbon, *b* un robinet qu'on peut fermer après que l'appareil a été évacué par une trompe à eau; pendant cette évacuation il est bon de chauffer le tube D au moyen d'une flamme à environ 200°; alors le charbon perd l'air condensé par lui et son pouvoir absorbant est plus fort; on voit aussi, après que *b* ait été fermé et avant que D soit entouré d'air liquide le manomètre baisser de beaucoup pendant le refroidissement. Si l'on entoure alors D d'air liquide le manomètre baisse rapidement et en quelques minutes la pression a tellement diminué qu'on ne peut plus la mesurer par le manomètre [1]). Si on veut connaître cette pression il faut la mesurer au moyen d'un manomètre raccourci de MAC LEOD [2]), tel qu'il a été représenté dans la figure 2 de la planche, elle arrive facilement à 0.01 de m.m. Le tube C sert à condenser les vapeurs qui se dégagent

---

[1]) M.M. KRAFFT & WEILANDT font la même remarque. B. d. D. ch. G. 29. p. 1319.

[2]) Voir M.M. WOHL et LOSANITSCH. B. d. D. ch. G. 38. p. 4149.

de A et qui ne sont pas condensées en B, afin de les empêcher d'arriver jusqu'au charbon, ce qui diminuerait son pouvoir absorbant pour l'air; il est donc entouré d'air liquide.

Le pouvoir absorbant du charbon de noix de coco est si grand que l'appareil n'a pas besoin d'être fermé hermétiquement; s'il a de petites fuites le charbon absorbe l'air qui entre et le vide de 0.01 m.m. est maintenu; il est même possible de faire passer au moyen d'un tube capillaire un faible courant d'air par le liquide à distiller, ce qui régularise l'ébullition. On peut encore se servir de joints en caoutchouc que pour plus de sûreté j'ai enduits avec un mélange de cire 2 p. et de lanoline 1 p. ainsi que M. KRAFFT [1]) l'a recommandé, parce que ce mélange n'émet pas de vapeur appréciable dans le vide complet.

En refroidissant seulement le fond du tube C je n'ai pas eu besoin d'un tube se prolongeant dans l'intérieur de C et jamais l'appareil n'a été bouché quelque part.

La quantité d'air liquide dont on a besoin n'est pas très grande car avec 100 c.c. j'ai pu entretenir facilement le vide durant huit heures.

Pour se servir du manomètre de la fig. 2 (il faut supposer qu'il y a un robinet fermé là où j'ai dessiné la flèche) on ouvre prudemment un petit instant le robinet *c* et on le referme immédiatement; alors au dessus du robinet *f* se trouve de l'air sous la pression atmosphérique. Si l'on ouvre *f* avec prudence le mercure baisse en G et monte dans le tube d'à côté. On ferme *f*, on ouvre *c* et on le renferme puis on rouvre *f* lentement et on répète cette opération jusqu'à ce que le mercure soit monté dans le tube jusqu'à *g*. A ce moment la pression de l'air en H est celle de tout l'appareil; si on fait monter le mercure cet air sera comprimé en H et même jusqu'en K et le mercure dans le tube capillaire d'à côté monte plus haut. Si tout l'air de H est

---

[1]) B. d. D. ch. G. 29. p. 1322.

Fig 1.

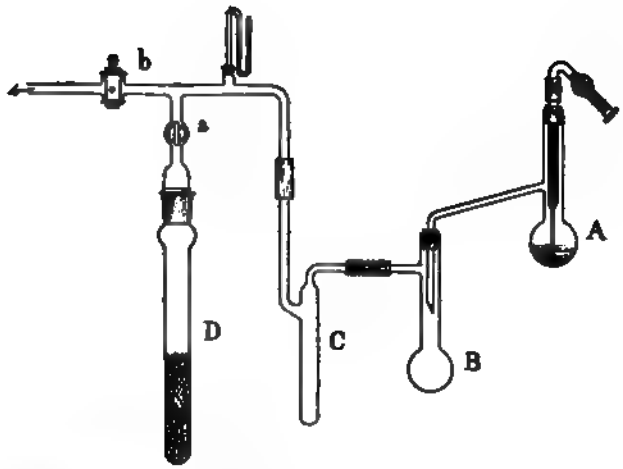
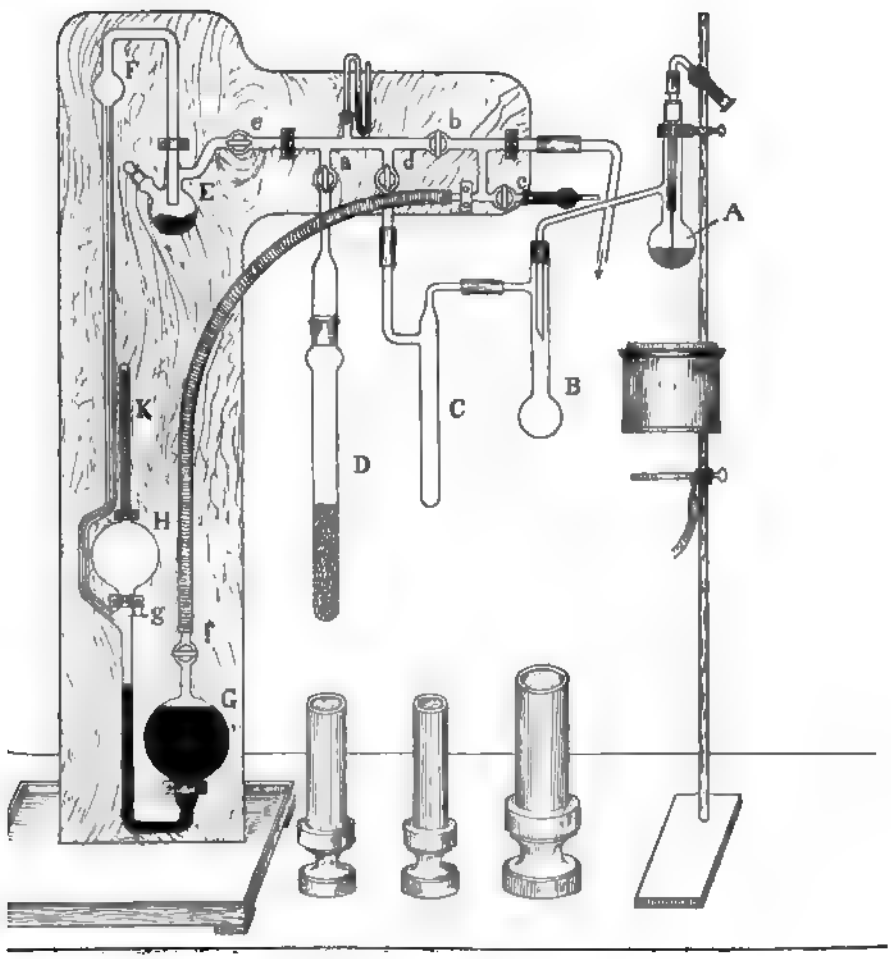


Fig 2.



comprimé jusqu'à un petit volume *v.* qu'on lit sur le tube capillaire divisé K et si le mercure dans le tube d'à côté se trouve à *P* m.m. plus haut alors l'air en K a une pression P m.m. + la pression qu'il a dans l'appareil et qui peut être négligée. Si le volume de H + K depuis *g* est V alors la pression dans l'appareil se calcule par $p = P + \frac{v}{V}$.

Quand on a mesuré la pression on évacue au moyen de la trompe dans la direction de la flèche, on ouvre après quelque temps *f* et on le ferme quand le mercure est rentré dans G. On peut plus tard répéter la mesure.

L'élargissement F sert à empêcher que le mercure se projette en E quand par mégarde on ouvre trop brusquement *f*.

V de mon appareil mesurait 315 c.c.; il était très facile de déterminer des pressions au dessous de 0.001 m.m. et une fois même je l'ai trouvée à quelques millionièmes de m.m.

La manipulation de cet appareil est très facile.

Leide, Juillet 1907.

Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

Sur quelques dérivés de l'acide undécylénique.

PAR *M.* J. TH. BORNWATER.

L'acide undécylénique fut préparé par la distillation de l'huile de ricin sous pression réduite selon KRAFFT [1]); il distilla sous 17 m.m. à 169°.

H. NOERDLINGER [2]) mentionne en passant que l'éther méthylique est un liquide incolore, non soluble dans l'eau, ayant l'odeur des coings, bouillant à 248° (760 m.m.) et que l'éther éthylique ressemble au précédent et bout à 259° sous pression ordinaire, mais il n'indique pas comment il les a obtenus. L'éther éthylique avait déjà été préparé par W. H. PERKIN [3]) en saturant une solution alcoolique de l'acide avec du gaz chlorhydrique. L'éther-sel fut séparé par addition d'eau, purifié par dissolution dans l'éther, lavé avec du carbonate de sodium, séché par du carbonate de potassium et distillé. PERKIN relate que l'éthérification se fait très facilement de sorte qu'il n'est pas nécessaire de prolonger le contact de l'acide chlorhydrique. Il donne le point d'ébullition de 263°.5—265°.5 (corr.); le poids spéc. $\frac{15°}{15°} = 0.88271$ $\frac{25°}{25°} = 0.87658$. Il l'a analysé et GLADSTONE en a déterminé l'indice de réfraction à 23° pour lequel il a trouvé $\mu D = 1.4449$.

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 10. p. 2035.

[2]) Ber. d. D. ch. G. 23. p. 2357.

[3]) J. Chem. Soc. 49. p. 206.

J'ai préparé les deux éthers en suivant la méthode dont PERKIN s'est servi et j'ai trouvé pour l'undécylénate de méthyle le point d'éb. à 249°.5—250° sous 780 m. m.; le point de fusion à —27°.5; le poids spéc. déterminé à l'aide d'une balance de WESTPHAL à 15°, à 0.889; l'indice de réfraction, trouvé avec un réfractomètre de PULFRICH à différentes températures, tant en montant de 11°.2 à 25° qu'en descendant de 25° à 15° est indiqué dans le tableau suivant:

Temp.	n_D	Temp.	n_D
11°2	1.44301	19°	1.43968
12°	1.44250	20°	1.43928
13°	1.44210	21°	1.43888
14°	1.44169	22°	1.43848
15°	1.44129	23°	1.43808
16°	1.44088	24°	1.43767
17°	1.44049	25°	1.43727
18°	1.44009		

L'undécylénate d'éthyle distilla sous 780 m. m. de 263°—263°.5; son poids spéc. fut trouvé 0.881 à 15°, son point de fusion à —37°.5.

En 1898 Mademoiselle ELNA BJÖRKMAN [1]) a obtenu l'amide de l'acide undécylénique en ajoutant, goutte à goutte, le chlorure brut de l'acide préparé par le trichlorure de phosphore et l'acide undécylénique à la température ordinaire, à une solution aqueuse d'ammoniaque. Le produit brut fut traité d'abord avec une lessive de soude caustique de 2 % puis dissout dans l'alcool, précipité par l'eau, deux fois et séché. Le pt. de fusion était situé à 84°.5—85°.5.

Je l'ai préparé de la même façon et j'ai recristallisé l'amide dans l'eau chaude, d'où elle se cristallise en plaques très minces du pt. de fusion 85°.

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 31. p. 2349. Communiqué par OSSIAN ASCHAN.

La méthylamide et la diméthylamide n'étant pas connues je les ai préparées aussi.

Cinq grammes de l'acide et deux de trichlorure de phosphore furent agités ensemble à la température ordinaire jusqu'à ce que l'acide phosphoreux se fût séparé. On peut alors décanter le chlorure brut que j'ai ajouté ensuite par gouttes à une solution aqueuse de méthylamine. La méthylamide se sépare en petites plaques cristallisées, blanches que j'ai traitées et purifiées comme l'amide. Recristallisée de l'eau chaude dans laquelle elle se dépose sous forme de fines plaques cristallisées, son point de fusion fut trouvé à 46°.

L'analyse élémentaire donna le résultat suivant:

0.1887 gr. donnèrent 0.2023 gr. CO_2 et 0.1991 gr. H_2O
0.1595 gr. donnèrent 10.2 c.c. d'Az. à 17° et 752 m.m.
Donc trouvé: 72.94 % C, 11.81 % H, 7.31 % Az
Calculé pour $C_{12}H_{23}OAz$: 73.01 % C, 11.75 % H, 7.12 % Az

C'est donc la monométhylamide de l'acide undécylénique. Son point de fusion est, ainsi que c'est d'ordinaire le cas, plus bas que celui de l'amide [1]).

Pour préparer la diméthylamide j'ai pris une solution étiérée du chlorure brut préparé avec cinq grammes de l'acide undécylénique. A 2.02 gr. de chlorhydrate de diméthylamine dissous dans 25 c.c. d'eau avec 14 c.c. d'une solution de potasse caustique contenant 97.17 mgr. par c.c. on ajouta la moitié de la solution éthérée du chlorure et le mélange fut agité jusqu'à la disparition de la réaction alcaline. Puis on ajouta 7 c.c. de la susdite solution de potasse et le quart de la solution éthérée du chlorure; on agita de nouveau jusqu'à disparition de la réaction alcaline, ensuite on ajouta 3.5 c.c. de la solution potassique et la huitième partie de la solution éthérée du chlorure, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout le chlorure fût ajouté et que

---

[1]) Ce Rec. 16. p. 137. A. P. N. Franchimont.

son odeur pénétrante ne fût plus perceptible. La solution éthérée contenant la diméthylamide fut séparée du liquide aqueux, séchée par le sulfate de sodium anhydre et distillée. Le résidu fut distillé dans le vide; la majeure partie passa à la température de 186°—187° sous 20 m. m. de pression; redistillée elle passa sous la même pression à 186°5. C'était un liquide incolore qui ne se congéla pas dans un mélange de glace et de sel; cependant à une température un peu plus basse il se solidifia et son point de fusion fut trouvé à —16°.5 Sa densité déterminée à l'aide d'un petit picnomètre fut trouvé $D\,^{18°}_{4°} = 0.89278$.

L'analyse élémentaire donna le résultat suivant:

0.1751 gr. donnèrent 0.4737 gr. CO_2 et 0.1876 gr. H_2O
0.1689 gr. donnèrent 9.9 c.c. d'Az. à 14° et 756 m.m.
Donc trouvé: 73.78 % C, 11.96 % H, 6.82 % Az
Calculé pour $C_{13}H_{25}OAz$: 73.85 % C, 11.93 % H, 6.65 % Az

C'est donc la diméthylamide de l'acide undécylénique, dont le point de fusion est plus bas que celui de la monométhylamide.

Leide, Juillet 1907.

Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

L'heptylate mercurique.

PAR *M.* J. TH. BORNWATER.

A mon su ce sel n'a jamais été décrit. Je l'ai obtenu en agitant pendant quelques jours huit grammes d'acide heptylique normal pur avec 200 c.c. d'eau et six grammes d'oxyde mercurique jaune, jusqu'à ce que ce dernier ait disparu complétement et qu'il se soit formé à sa place le sel mercurique blanc qu'on peut séparer par filtration, et sécher. Ce sel, qui est peu soluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool éthylique, l'éther, le chloroforme, et facilement dans l'alcool méthylique, d'où il cristallise en de brillantes plaques nacrées. Cependant la solution dans tous ces dissolvants, même à froid, se décompose assez vite et dépose de l'oxyde de mercure, le moins dans l'alcohol méthylique et le chloroforme. La présence d'un peu d'acide heptylique libre dans la solution empêche la décomposition; il est donc recommandable d'ajouter un peu d'acide si l'on veut le recristalliser p. e. dans l'alcool méthylique chaud. L'heptylate mercurique fond à 106°.5.

J'ai dosé le mercure sous forme de sulfure. 0.1798 gr. ont donné 0.0864 gr. de sulfure, donc trouvé 43.60 % de Hg, calculé 43.65 %.

Comme plusieurs sels mercuriques d'acides organiques donnent des sels doubles avec le chlorure mercurique (voir entre autres Ce Rec. 26. p. 214 A. D. Donk) je me suis donné beaucoup de peine pour obtenir un pareil sel double avec l'heptylate mercurique mais je n'ai pas réussi.

Leide, Juillet 1907.

Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

Sur diverses synthèses réalisées à l'aide de composés renfermant le système chlorocarboné

$$(H_3C)_2 . \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}}—C\lessgtr$$ [1]);

PAR. *M.* LOUIS HENRY.

Le principe fondamental de la stabilité des édifices moléculaires est, en général, respecté au milieu des réactions d'ordre divers que subissent les composés carbonés. Il est cependant des cas où il n'est pas possible de se refuser à admettre une transposition intramoléculaire dans les rapports de combinaison de certains des éléments atomiques constituant la molécule totale. Mais les exemples de ce fait important sont, à mon sens, moins nombreux qu'on ne serait tenté de le croire.

Je me propose d'examiner dans cette note diverses réactions synthétiques qui, à ne les considérer que d'une manière superficielle, dans leur point de départ et dans leur résultat, pourraient faire croire à des transpositions de ce genre. En les suivant à ma suite d'une manière attentive, on voudra bien admettre avec moi, je pense, que cette interprétation doit être écartée. Il s'y passe, en effet, des réactions successives, intermédiaires, qui, pour n'apparaître pas au dehors

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 3, pp. 162—189, 1907.

ostensiblement, n'en sont pas moins réelles. Leur multiplicité donne, à mon sens, à ces processus chimiques, un intérêt d'un genre spécial.

A. — ALDÉHYDE CHLORO-ISOBUTYRIQUE $(CH_3)_2—\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}—CH=O$.

Au cours d'études poursuivies depuis longtemps déjà, pour démontrer expérimentalement les modifications que subissent, dans leurs aptitudes réactionnelles, les radicaux fonctionnels des composés carbonés de la part d'autres radicaux coexistant dans la molécule totale, j'ai constaté que le chlore du complexe $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!CCl—$ du chloro-isobutyrate d'éthyle $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!CCl—CO(OC_2H_5)$ se comporte vis-à-vis des réactifs halo-magnésiens, R.Mg.X, et notamment vis-à-vis du méthyl-bromure de magnésium $H_3C.Mg.Br$, autrement que le chlore des complexes $H_2C—Cl$ et $H_3C—CHCl—$ des éthers de l'acide chloro-acétique $ClH_2C—CO(OC_2H_5)$ et α chloro-propionique $H_3C—CHCl—CO(OC_2H_5)$. Ces éthers ne sont atteints que dans le composant $OC—OC_2H_5$ et fournissent les chlorhydrines alcools tertiaires $ClCH_2—\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ et $CH_3—CHCl—\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$; du chloro-isobutyrate d'éthyle $(CH_3)_2—CCl—CO(OC_2H_5)$ on obtient au contraire le penta-méthyl-éthanol de BUTLEROW $(H_3C)_3—\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}—C.(CH_3)_2$ [1]), comme si le groupement éther haloïde $(H_3C)_2CCl$ avait été affecté en même temps que le groupement éther sel $\underset{\displaystyle |}{OC}.OC_2H_5$.

[1]) Voir Bulletin de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1906, p. 256. — Ce Recueil XXVI p. 84.

Cela étant, je pouvais m'attendre à ce que l'aldéhyde chloro-isobutyrique, dans les mêmes conditions, me fournirait l'alcool pinacolique de Friedel $(H_3C)_3—C—CH(OH)—CH_3$, le même que celui qui correspond à l'hydrogénation de la pinacoline $(H_3C)_3—C—CO—CH_3$. Cette synthèse nouvelle, d'un composé qui a suscité tant de discussions, offrait trop d'intérêt pour ne pas la tenter. J'ai eu à ma disposition, pour la réaliser, 45 grammes d'aldéhyde chloro-isobutyrique $(H_3C)_2—CCl—CH=O$, que M. A Brochet, son auteur, a bien voulu me remettre. Il m'est agréable de le remercier ici de sa libéralité.

Après un essai préliminaire satisfaisant, fait avec 10 grammes d'aldéhyde, les 35 grammes restants de ce composé ont été mis en réaction.

Leur dissolution dans l'éther a été introduite petit à petit dans la solution éthérée du méthyl-bromure de magnésium $H_3C—Mg.Br$; 20 grammes de métal, donc un léger excès, avaient servi à constituer celle-ci. Il s'agissait d'atteindre tout à la fois le composant aldéhydique $HC(=O)$ et le composant éther haloïde tertiaire $(H_3C)_2C(Cl)$.

L'addition de la liqueur aldéhydique détermine un assez sensible échauffement. La masse liquide a été abandonnée à elle-même pendant toute une nuit, à la température ordinaire. Elle est restée homogène. On l'a chauffée ensuite au bain d'eau pendant quelque temps. L'expulsion successive de l'éther n'a déterminé dans la masse aucune modification, sinon le dépôt de quelques cristaux, mais pas la formation de deux couches. L'opération a été continuée selon le mode habituel, et le produit alcoolique, qui devait s'être formé, a été entraîné par un courant de vapeur d'eau. L'addition de fragments de K_2CO_3 fondu au liquide distillé en a séparé une couche liquide surnageante. 106.5 d'aldéhyde chloro-isobutyrique correspondent à 102 d'alcool en C_6, $C_6H_{14}O$; on en a recueilli 18 grammes, ce qui correspond à un rendement de 53 %.

Soumis à la distillation, ce liquide a passé en majeure partie de 118° à 121°--122°, sans rien au delà. Il ne renferme pas de chlore et exhale une odeur assez analogue à celle de l'alcool pinacolique de FRIEDEL; aussi, j'ai cru au premier abord que la synthèse en avait été réalisée dans cette réaction, comme celle du penta-méthyl-éthanol à l'aide du chloro-isobutyrate d'éthyle dans les mêmes conditions.

Il n'a pas fallu longtemps pour me faire abandonner cette prévision. L'alcool ainsi formé est le diméthyl-isopropyl-carbinol $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$. $\quad OH$

L'acide chlorhydrique fumant et le chlorure d'acétyle établissent, en effet, comme je l'ai fait voir [1]), une différence radicale entre les deux alcools isomères en C_6, l'un secondaire, $HC(OH)-$, l'alcool de FRIEDEL, l'autre tertiaire, $-C<$, l'alcool de PAWLOW, si rapprochés l'un de l'autre par leurs propriétés extérieures, et notamment par leurs points d'ébullition respectifs, 120°—121° et 117°—118°, sous la pression ordinaire.

Introduit dans l'acide chlorhydrique fumant, l'alcool obtenu s'y dissout, mais d'une manière très passagère; bientôt après, il s'en sépare sous forme d'une couche insoluble surnageante qui est son éther chlorhydrique $(H_3C)_2CH\!-\!CCl(CH_3)_2$.

10 grammes de cet alcool ont servi à constater comment il se comporte avec le chlorure d'acétyle. On a pris 8 grammes de celui-ci. Les deux liquides se dissolvent d'abord l'un dans l'autre, en s'échauffant progressivement, jusqu'à l'ébullition de la masse à la fin. Ce n'est qu'alors qu'il se dégage quelque peu de gaz chlorhydrique. Versée dans l'eau froide, cette

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1906, p. 261. — Ce Recueil XXVI p. 89.

masse liquide se dissout en partie; il se sépare une couche liquide surnageante qui, à la distillation, laquelle commence vers 80°, se montre constituée d'un mélange de tétraméthyl-éthylène $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, éb. 73°—74° et du chlorure tertiaire $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!>\!CH-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle\vert}{C}}\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, éb. 111°—113°.

Tout avait passé avant 118°. L'acétate pinacolique $(H_3C)_3—C—CH(C_2H_3O_2)—CH_3$, fait directement, dans les mêmes conditions, bout, comme je l'ai fait connaître [1]), à 143° sous la pression ordinaire.

J'ajouterai encore qu'il n'a pas été possible de déterminer la congélation de cet alcool, suffisamment refroidi, par l'introduction d'une parcelle cristalline de l'alcool pinacolique de Friedel, lequel, comme on le sait, prend aisément l'état cristallin et fond vers 4°.

A ne considérer la réaction que dans son point de départ et son résultat, et se rappelant la formation du penta-méthyl-éthanol $(H_3C)_3—C—\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle\vert}{C}}(CH_3)_2$ dans les mêmes conditions, on pourrait croire qu'il s'est formé réellement, dans les circonstances que je viens de rapporter, mais provisoirement, de l'alcool-pinacolique secondaire $(H_3C)_3—C—CH(OH)—CH_3$, qui, par une transformation isomérique interne, a passé à l'alcool tertiaire, le diméthyl-isopropyl-carbinol $(H_3C)_2—CH—\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle\vert}{C}}—(CH_3)_2$. Les exemples d'isomérisation de ce genre ne sont, en effet, pas rares dans le noyau hexa-carboné C_6 ramifié, mais cette interprétation s'évanouit bien vite devant cette simple constatation que les alcools eux-mêmes, de même que leurs

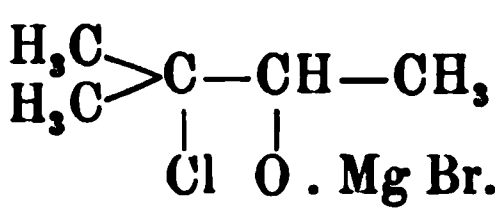
---

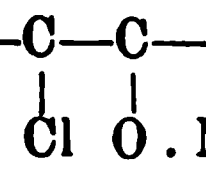
[1]) Voir Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences) 1906, p. 547.

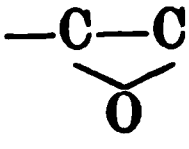
éthers à acides gras, sont stables; leur isomérisation, et notamment la transformation du secondaire en tertiaire, ne se réalise, autant du moins que la science actuelle nous l'enseigne, que par leurs éthers haloïdes Or, à aucun moment de la réaction que je viens d'exposer, il n'existe d'éther pinacolique haloïde secondaire de la formule $(H_3C)_2$—C—CHX′—CH_3, susceptible de s'isomériser en son correspondant tertiaire $(H_3C)_2CCl$—$CH(CH_3)_2$, lequel, au cours de ces manipulations et notamment sous l'action de l'eau, passerait à l'alcool tertiaire, le diméthyl-isopropyl-carbinol $(H_3C)_2$—CH—C(OH)—$(CH_3)_2$.

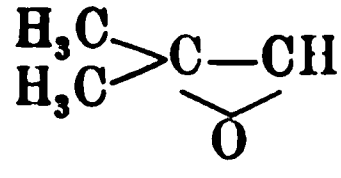
La formation de cet alcool doit donc être cherchée ailleurs; elle se trouve dans une série de réactions successives qui, pour n'apparaître pas au dehors, n'en ont pas moins une existence réelle. La voici telle que les faits autorisent à l'admettre:

a) Le produit immédiat de la réaction de l'aldéhyde chloro-isobutyrique sur le méthyl-bromure de magnésium est incontestablement celui qu'exprime fa formule:

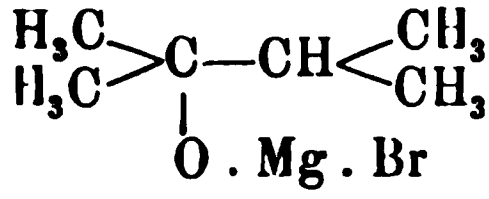


b. Le complexe  est l'équivalent de celui

qui, dans les chlorhydrines des glycols continus, soumises à l'action des alcalis caustiques, se transforme en celui de leurs oxydes  . Il résulte donc de là, en même

temps que du chloro-bromure de magnésium Cl . Mg . Br, de l'oxyde de triméthyl-éthylène  —CH_3.

c) Cet oxyde s'ajoute à une molécule du composé bromo-méthylo-magnésien présent pour constituer l'assemblage



qui, décomposé par l'eau, aboutit finalement au diméthyl-isopropyl-carbinol $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH\!-\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ (OH).

Voici des faits qui prouvent que cette interprétation correspond à la vérité des choses:

1°. Soumis à l'action directe du méthyl-bromure de magnésium, l'oxyde de triméthyl-éthylène $(H_3C)_2.C\!-\!CH\!-\!CH_3$ (O) [1]) fournit du diméthyl-isopropyl-carbinol $(H_3C)_2.CH\!-\!C(OH)\!-\!(CH_3)_2$. On a fait l'expérience suivante:

10 grammes d'oxyde, éb. 74°—75°, ont été mis en réaction. Leur introduction, en solution éthérée, dans la solution méthylo-magnésienne détermine une réaction vive et énergique. Le liquide reste homogène. Après l'expulsion de l'éther, en chauffant dans un bain d'eau porté à la fin jusqu'à l'ébullition, il est resté une masse pâteuse, presque solide, que l'on a soumise au traitement habituel, en employant exclusivement de l'eau, sans acide. Le produit alcoolique formé a été entraîné par un courant de vapeur d'eau; le carbonate K_2CO_3 l'a fait sortir du liquide distillé, sous forme de couche surnageante.

Ce liquide, après dessiccation, a été distillé et a passé en presque totalité à 118°—119°, sous la pression ordinaire. C'était du diméthyl-isopropyl-carbinol, comme l'action de l'acide chlorhydrique l'a démontré. On en a recueilli ainsi 4 grammes, ce qui correspond à un rendement de 30 %.

Il n'a pas été possible, faute d'oxyde d'amylène, de renouveler l'opération dans de meilleures conditions.

---

[1]) Cet oxyde a été fait par l'action de la potasse caustique sur la mono-chlorhydrine amylénique $(CH_3)_2.C(OH)\!-\!CHCl\!-\!CH_3$, produit elle-même de la réaction de $H_3C.Mg.Br$ sur le chloro-propionate d'éthyle $\alpha CH_3\!-\!CHCl\!-\!CO(OC_2H_5)$.

2°. Lorsque la réaction intramoléculaire, à la suite de laquelle se produit l'oxyde amylénique $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!CH$ (O) $-CH_3$ n'est pas possible, du chef de l'absence du composant $-HC(O.Mg.Br)-$ la réaction suit un autre cours et l'on n'obtient pas d'alcool en C_6 tertiaire. Dans certains cas même, le composant primitif $(CH_3)_2.C(Cl)-$ persiste dans le produit. Voici les faits constatés dans la réaction, non plus de l'aldéhyde chloro-isobutyrique elle-même, mais de son éther chloro-oxy-isobutylique $(CH_3)_2CCl-CH<^{Cl}_{O.C_4H_9\ iso}$ [1]) ou l'oxyde d'isobutyle bichloré 1.2 aldéhydique.

a) Réaction du méthyl-bromure de magnésium sur l'oxyde d'isobutyle bichloré 1.2 aldéhydique $(H_3C)_2-CCl-CH<^{Cl}_{OC_4H_9}$.

41 grammes de cet éther, dissous dans l'éther ordinaire, ont été mis en réaction. On y introduit petit à petit la solution éthérée magnésienne, une molécule aussi. La réaction est vive et il se produit des flocons blancs. A la fin, la masse liquide se sépare en deux couches. L'addition de l'eau ne dégage qu'une quantité de chaleur insignifiante. On suit le mode de traitement habituel. Lors de la distillation de la couche éthérée, après l'expulsion de l'éther, le thermomètre monte vite vers 160°—165°, pour s'arrêter à la fin vers 190°. La portion principale du produit passe entre 175° et 185°. On en retire, après rectification, un produit passant à 178°—179° sous la pression de 774 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

---

[1]) Ce composé, éb. 195°, s'obtient aisément dans l'action si nette du chlore sur l'alcool isobutylique. Voir le remarquable travail de M. A. Brochet intitulé: Action du chlore sur les alcools (Annales de Chimie et de Physique, t. X [7e série], p. 289, année 1897).

Ce produit est le dérivé isobutylique de la chlorhydrine amylénique alcool secondaire $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(Cl)\!-\!CH(OH)\!-\!CH_3$, et répond à la formule $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!C(Cl)\!-\!CH(O.C_4H_9\,iso)\!-\!CH_3$. On y a trouvé 19.84 % de chlore, alors que la formule en demande 19.88. L'oxyde d'isobutyle bichloré, aux dépens duquel il s'est formé, renferme 35.67 % de cet élément.

Ce corps constitue un liquide incolore, fort réfringent, d'une odeur assez forte.

Sa densité à 20° est 0.9048 et son indice de réfraction 1.42711, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire 50.63, alors que théoriquement il doit être 50.159. Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de Meyer, la vaporisation ayant lieu à 208° et à 215°, a donné comme résultat 4.40 et 4.26, alors que la formule correspond à 6.17. On voit qu'à cette température la molécule est, en grande partie, dissociée en HCl et le produit non saturé dont il sera question plus loin $(CH_3)_2.C(O.C_4H_9\,iso)\!=\!C\!-\!CH_3$.

Dans cette réaction, le chlore aldéhydique a été seul affecté par le composé magnésien, comme cela se passe d'ailleurs avec l'éther bichloré ordinaire $Cl.CH_2\!-\!CH\!<^{Cl}_{OC_2H_5}$. L'équation qui la représente est simplement

$$(CH_3)_2C(Cl)\!-\!CH\!<^{Cl}_{OC_4H_9} + CH_3.Mg.Br = (CH_3)_2C(Cl)\!-\!CH(O.C_4H_9)\!-\!CH_3 + Cl.Mg.Br;$$

ne se trouvant qu'en présence de Cl.Mg.Br, le composant chloro-isobutyrique primitif $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C.Cl\!-$ s'est maintenu.

b) Il n'en est plus ainsi lorsque l'on procède inversement, de manière à placer ce composant en présence du composé

magnésien lui-même. C'est ce qui arrive alors que l'on fait tomber successivement la solution éthérée de l'oxyde d'isobutyle bichloré dans la solution éthérée du méthylbromure de magnésium.

On a employé deux molécules de celui-ci pour une de l'éther isobutylique bichloré dissous dans deux fois son volume d'éther ordinaire.

La réaction s'établit vivement et l'addition par portions de la solution de l'oxyde d'isobutyle bichloré détermine chaque fois l'ébullition de l'éther. Le liquide se sépare en deux couches. On a chauffé à l'ébullition, pendant quatre heures environ, la masse liquide dans un appareil à reflux et l'on a chassé alors l'éther par une distillation au bain d'eau. Pendant celle-ci, le liquide mousse fortement. L'addition de l'eau au produit restant a déterminé l'apparition d'une couche liquide surnageante, après une effervescence vive de CH_4, produit de la destruction de l'excès du composé magnésien. Après quelques fractionnements, la presque totalité du produit a passé à 160—161° sous la pression de 741 millimètres.

Ayant constaté que le chlore faisait défaut dans ce produit, j'ai pu croire tout d'abord avoir obtenu le dérivé oxyisobutylique de l'alcool pinacolique de Friedel, produit répondant à la formule $(CH_3)_3.C-\underset{\underset{O.C_4H_9\ iso}{|}}{CH}-CH_3$. Je dirai même que c'est dans le but d'obtenir cet éther mixte que cette réaction a été réalisée à l'origine. Mais il a fallu bien vite renoncer à cette supposition lorsque j'ai eu reconnu que le corps était un composé non saturé, susceptible d'addition au brome. Je me suis rappelé, en outre, que dans une circonstance analogue, les éthers tétrachlorés d'ordre aldéhydique, c'est-à-dire les dérivés chloro-oxy-alkylés du chloral $Cl_3C-CH<^{Cl}_{OCH_3}$, OC_2H_5, etc., avaient fourni avec les composés méthylo-halo-

magnésiens [1]), non pas les éthers mixtes de l'isopropanol trichloré $Cl_3C—CH(OC_nH_{2n+1})—CH_3$, comme on devait s'y attendre, mais des dérivés oxy-alkylés non saturés, se rattachant au propylène bichloré $Cl_2C=CH—CH_3$, et exprimés par la formule $Cl_2C=C(OC_nH_{2n+1})—CH_3$. Une molécule d'acide HCl a été éliminée du produit direct de la réaction du composé magnésien aux dépens du système bicarboné $Cl_2C(Cl)—CH(OC_nH_{2n+1})—$.

Il en est de même dans le cas présent, le système $(CH_3)_2C(Cl)—$ équivalant au composant $Cl_2C(Cl)—$ de chloral et les éthers tétrachlorés d'ordre aldéhydique qui lui correspondent.

$$Cl_2C(Cl)—CH(Cl)(OC_2H_5) \quad Cl_2C(Cl)—CH(OC_2H_5)—CH_3$$

$$+ (CH_3 . Mg . Br) = \qquad + ClMg . Br$$

$$(CH_3)_2C(Cl)—CH(Cl)(OC_4H_9) \quad . \quad (CH_3)_2C(Cl)—CH(OC_4H_9)—CH_3$$

d'où —HCl

$$Cl_2C=C(OC_2H_5)—CH_3$$

$$+ CH_4 + ClMg . Br.$$

$$(CH_3)_2C=C(OC_4H_9)—CH_3$$

---

[1]) Voir le mémoire du Père Vitoria S. S., Sur l'isopropanol trichloré 1.1.1, dans les Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1901, pp. 1087 et suivantes. — Ce Recueil XXIV p. 265.

On voit que le parallélisme est complet.

Ce produit dérivé de l'éther isobutylique bichloré $(CH_3)_2C(Cl)$—$CH<^{Cl}_{OC_4H_9}$ n'est autre que le dérivé oxyisobutylique correspondant au triméthyl-éthylène et répondant à la formule $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}>C=C(OC_4H_9)-CH_3$.

Ce corps constitue un liquide incolore à odeur très forte, rappelant celle des composés pinacoliques. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les dissolvants ordinaires: l'alcool, l'éther, la pétroléine, le chloroforme, etc.

Il bout sous la pression ordinaire, sans décomposition, à 160°—161°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Sa densité de vapeur, déterminée par la méthode de V. Meyer, la volatilisation étant opérée à 207°, a conduit à 4.70, alors que la formule correspond à 4.90. En voici les données:

Substance	0gr864
Volume de l'air déplacé . .	15cc,1
Température.	11°
Pression barométrique . . .	740mm

A 20°, la densité de ce corps est 0.7952 et son indice de réfraction, déterminé dans l'appareil de Pülfrich, 1.41692, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire égal à 44.77, alors que la formule correspond à 43.11.

Ce produit se combine aisément avec le brome, en donnant un composé solide, cristallin, sublimable en tube ouvert, sans subir au préalable la fusion. C'est le propre des composés renfermant le système balo-carboné en double $>C(x)-C(x)<$.

Ce composé, ainsi que ses dérivés, fera l'objet d'un travail spécial.

Avant de passer à un autre objet, j'exposerai la réaction du méthyl-bromure de magnésium sur l'aldéhyde chloro-isobutyrique.

12 grammes de celle-ci ont été consacrés à la réaliser. Dans sa solution éthérée, refroidie dans de l'eau glacée, on a introduit la solution éthérée du composé magnésien, une molécule.

Le liquide se sépare en deux couches. Ayant chassé l'éther par distillation, l'opération a été continuée selon le mode habituel.

La distillation a séparé le produit formé en trois portions:

a) Une portion notable passant de 110° à 120°;

b) Une portion moindre vers 140°;

c) Et enfin une dernière portion, à peu près d'égal volume à la seconde vers 160°—165°, point qui marque la fin de la distillation.

La portion *a*, la plus notable, est, cette fois encore, du diméthyl-isopropyl-carbinol $(H_3C)_2 . \underset{\underset{OH}{|}}{C}—CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$; les portions *b* et *c* sont respectivement la chlorhydrine amylénique $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C(OH)—CHCl—CH_3$ et la bromhydrine amylénique $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C(OH)—CHBr—CH_3$. Leurs points d'ébullition et la réaction de la solution argentique les caractérisent suffisamment.

Le diméthyl-isopropyl-carbinol est le produit normal, régulier en quelque sorte, de la réaction, et sa formation se rattache, comme je l'ai expliqué plus haut, à la formation préalable de l'oxyde d'amylène $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C\underset{O}{<}CH—CH_3$.

Quant à la chlorhydrine et à la brombydrine, elle est due à la réaction de cet oxyde sur le chloro-bromure de magnésium Cl . Mg . Br, produit immédiat de la réaction du composé magnésien, en présence de l'eau. M. Grignard a parfaitement exposé la formation de produits accessoires de cette nature, à l'occasion de la réaction de

l'éthyl-bromure de magnésium sur l'oxyde d'éthylène $H_2C—CH_2$ [1]).
O

Quel que soit donc l'ordre de présentation du réactif magnésien sur l'aldéhyde chloro-isobutyrique, le produit normal de la réaction est le même, comme le mécanisme de sa formation.

A la formation du diméthyl-isopropyl-carbinol par la réaction du méthyl-bromure de magnésium $CH_3 . Mg . Br$ sur l'aldéhyde chloro-isobutyrique $(CH_3)_2C—CH=O$, on peut rattacher, ce me semble, la
Cl
production de ce même alcool tertiaire dans une réaction d'un genre extraordinaire, restée jusqu'ici sans explication. J'ai en vue la synthèse du diméthyl-isopropyl-carbinol par la réaction du zinc-méthyle $(CH_3)_2Zn$ en excès sur le chloral anhydre, à la suite d'un contact prolongé. Ce fait a été constaté, il y a environ vingt-cinq ans, par un chimiste russe, B. Rizza [2]). Deux molécules de chloral et cinq de zinc-méthyle sont restées en présence pendant plusieurs mois. Je rappellerai à cette occasion qu'à l'inverse du zinc-éthyle, le zinc-méthyle n'exerce sur les aldéhydes aucune action réductrice ou, pour parler plus clairement, hydrogénante.

On pouvait s'attendre à voir se former dans cette réaction, et c'est dans ce but, je crois, qu'elle avait été instituée, l'alcool pinacolique secondaire de Friedel $(H_3C)_3 . C—CH(OH)—CH_3$.

Grâce à l'intensité de son aptitude réactionelle, le zinc-méthyle a dû réagir, au cours du temps, sur le composant

---

[1]) Voir son mémoire: Comptes rendus, etc., t. CXXXVI, p. 1260, mai 1903.

[2]) Bulletin de la Société chimique de Berlin, t. XV, p. 358, année 1882. Jahresbericht, etc. pour 1882, p. 1042.

CCl_3, sur un, puis sur deux de ces trois atomes de chlore.
|
Le fait n'est pas sans exemple: on sait que l'acétonitrile trichlorée $CCl_3—CN$, qui se rapproche, sous divers rapports, du chloral $CCl_3—CH=O$, fournit, quand on la chauffe avec les alcoolates alcalins, successivement des dérivés mono et bi-oxy-alkylés $(C_nH_{2n}+_1)Cl_2C—CN$ et $(C_nH_{2n}+_1)_2ClC—CN$ [1]).

Au moment où le système $(CH_3)_2ClC—$ a existé, il s'est trouvé en présence du complexe aldéhydique formé auparavant $—HC(O.Zn.CH_3)—CH_3$. Il s'est ainsi constitué un assemblage moléculaire du même genre que celui qui résulte de l'action du méthyl-bromure de magnésium $CH_3—Mg.Br$ sur l'aldéhyde chloro-isobutyrique. La réaction à dû se poursuivre dans le même sens pour aboutir au même résultat final.

Si l'on se rappelle les phénomènes remarquables signalés d'abord par Demole [2]), quant aux rapports de l'oxygène avec divers dérivés poly-halogénés de l'éthylène, il est possible de donner à la réaction de Rizza une autre interprétation qui, peut-être, est la vraie.

Ces dérivés poly-halogénés s'ajoutent à l'oxygène et à la suite d'une transposition atomique, le système $>C(O)—C<$ se transforme en donnant, par un de ses atomes de carbone, naissance au chaînon COCl ou COBr. Un des cas les plus
| |
simples nous est fourni par l'éthylène bibromé dissymétrique $H_2C=CBr_2$, qui se transforme par oxydation directe en bromure d'acétyle monobromé.

$$O<\begin{matrix}CBr_2\\|\\CH_2\end{matrix}=\begin{matrix}OC\ Br\\|\\H_2CBr\end{matrix}\qquad \text{Éb. } 147°—148°.$$

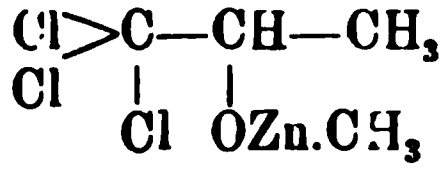
---

[1]) H. Bauer, Liebig's Annalen der Chemie, t. CCXIX, pp. 168 et suivantes (année 1883).

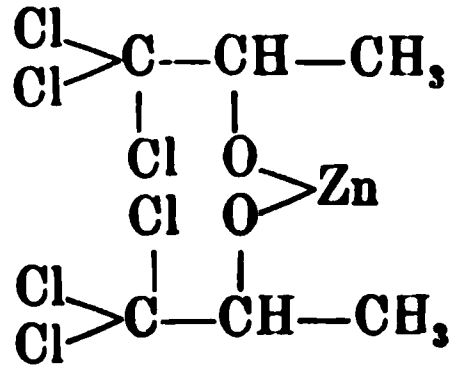
[2]) Berichte, etc., t. XI, p. 316, etc. Année 1878.

Des dérivés chlorés sont dans le même cas. Cela étant, revenons au chloral.

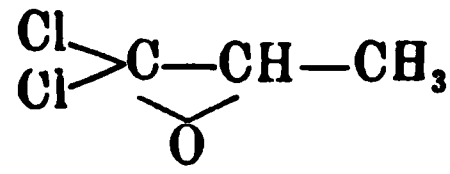
En présence du zinc-méthyle, il se forme, comme je l'ai dit plus haut, passagèrement le composé



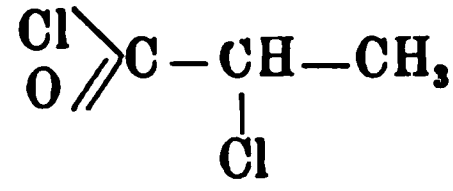
ou bien

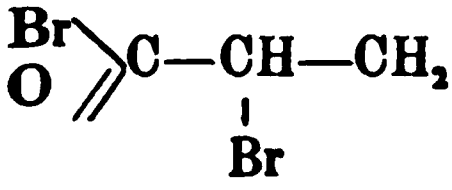


d'où, par la réaction des chaînons $>C<_{Cl}$ et $\overset{|}{CH}\overset{|}{-}O-Zn$, la formation transitoire de l'oxyde bichloré



se transposant en



qui est le chlorure de propionyle α chloré. Avec ce composé, ou rentre dans le cadre des réactions ordinaires, car on sait déjà que le bromure de propionyle α bromé  fournit avec le zinc-méthyle du diméthyl-isopropyl-carbinol [1]).

---

[1]) Kaschirsky. Cité dans Beilstein, t. I. (3), p. 236.

B. — Chlorhydrine amylénique secondaire

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(Cl)\!-\!CH(OH)\!-\!CH_3$$

Cette chlorhydrine résulte de la fixation de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de triméthyl-éthylène $(CH_3)_2\!-\!C\!<\!\overset{}{O}\!>\!CH\!-\!CH_3$. Je m'en occuperai avec d'autres composés de ce genre dans un travail spécial.

Ce composé ne fait pas, à la vérité, partie des composés α chloro-isobutyriques, mais il en est fort voisin. Comme eux, il renferme le composant dichotomique bi-méthylé, associé au chlore $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CCl$ et déjà alcool sccondaire, comme l'alcool pinacolique de Friedel; il fournirait celui-ci si son atome de chlore était susceptible de réagir normalement avec le méthyl-bromure de magnésium et de s'échanger contre un groupement $-CH_3$. Cette chlorhydrine réalise à moitié la synthèse que j'avais en vue, en partant de l'aldéhyde de Brochet. Son emploi s'imposait par conséquent, comme le complément des réactions que je viens de relater.

J'ai eu à ma disposition 12 grammes de cette chlorhydrine amylénique, soit $^1/_{10}$ de molécule, qui ont réagi sur le méthyl-bromure de magnésium provenant de 5 grammes de ce métal; c'est un peu plus que $^2/_{10}$ de molécule.

L'addition de la chlorhydrine à la solution éthérée du composé magnésien produit une vive effervescence, sans échauffement notable; le composant alcool $CH(OH)$ se transforme, en effet, en $CH(O.Mg.Br)$ en même temps qu'il se dégage CH_4. La masse liquide s'est séparée en deux couches. Le tout a été laissé en repos et le lende-

main on a expulsé l'éther au bain d'eau. L'opération a été continuée selon le mode habituel. L'addition de l'eau a constaté que tout le composé magnésien était entré en réaction. Le produit alcoolique qui devait s'être formé, a été entraîné par un courant de vapeur d'eau et expulsé du liquide distillé par K_2CO_3. Après dessiccation par des fragments de ce sel fondu, l'alcool obtenu, soumis à la distillation, a passé presque totalement de 115° à 120°, sans qu'il restât une quantité de produit qui valût la peine d'être prise en considération. On a recueilli ainsi 6gr5 d'un alcool qui n'est autre que le diméthyl-isopropyl-carbinol $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\OH\end{matrix}$. C'est un rendement de presque 65 %.

Il est aisé de s'orienter dans ce processus chimique et de définir la suite des réactions qui s'y sont succédé. Comme je l'ai dit plus haut, le produit immédiatement formé est

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!CH\!-\!CH_3$$
$$\quad\;\;|\quad\;\;|$$
$$\quad Cl\;\; O\,.\,Mg\,.\,Br$$

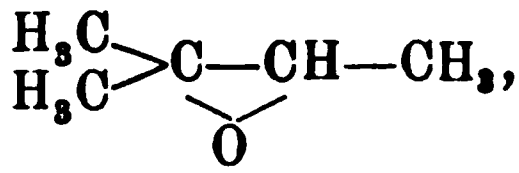
qui a donné naissance à l'oxyde de triméthyl-éthylène

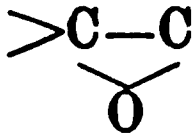
$$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!CH\!-\!CH_3$$
$$\quad\;\;\backslash\;/$$
$$\quad\;\;O$$

lequel s'est trouvé, sans tarder, en présence du composé magnésien; d'où la réaction que j'ai exposée plus haut. On voit que dans ce composé en C_5, pas plus que dans les composés en C_4, le composant $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!Cl$ n'a subi de modification synthétique.

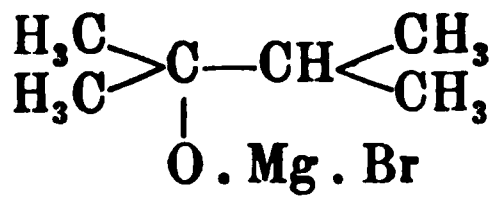
Avant de l'abandonner, je dois revenir sur la réaction d'addition au composé magnésien présentée par l'oxyde de triméthyl-éthylène.

Cet oxyde étant moléculairement dissymétrique, comme l'indique la formule

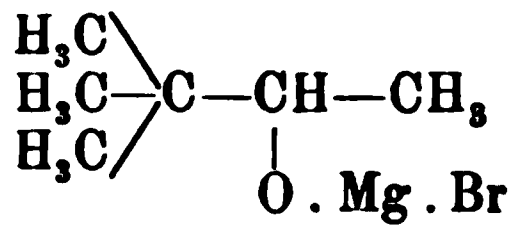


l'addition des fragments $-CH_3$ et $-MgBr$ au complexe  peut se faire de deux manières distinctes, constituant les assemblages

a)



b)



qui, à la suite de l'action décomposante de l'eau, fournissent: le premier, *a*, le diméthyl-isopropyl-carbinol, dont je me suis occupé jusqu'ici; le second, *b*, un alcool secondaire, l'alcool pinacolique de FRIEDEL.

Pour rester strictement dans la vérité des faits constatés expérimentalement, je dirai que la réaction se fait, sinon exclusivement, presque exclusivement dans le premier sens. C'est que l'alcool tertiaire, obtenu dans ces diverses synthèses, me paraît renfermer un composé alcoolique secondaire, et cet alcool ne peut être que de l'alcool pinacolique de FRIEDEL. Alors que le brome attaque si violemment celui-ci, déjà à froid [1]), il se dissout dans son isomère, l'alcool tertiaire, qui n'en est affecté que par un certain échauffement. Or, les divers échantillons d'alcools tertiaires, de diméthyl-isopropyl-carbinol

---

[1]) Voir ma note: Du brome comme réactif différentiel des alcools aliphatiques, etc. Bulletin de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1906, pp. 424 et suivantes). — Ce Recueil XXVI p. 116.

$(H_3C)_2—CH—C(OH)—(CH_3)_2$ obtenu dans les diverses réactions que j'ai exposées, ont toujours immédiatement réagi avec le brome. Toutefois, si je dois croire qu'ils renfermaient de l'alcool pinacolique, ils n'en pouvaient renfermer que des traces ou tout au moins une quantité fort minime, car, avec le chlorure d'acétyle, — et c'est surtout celui qui provenait de l'aldéhyde chloro-isobutyrique que j'ai en vue en ce moment, — ils fournissent un produit qui, soumis à la distillation, passe entièrement en dessous de 120°. On sait que l'éther chlorhydrique tertiaire en C_6, $(H_3C)_2.CCl—CH.(CH_3)_2$, bout à 111° et l'acétate pinacolique $(CH_3)_3.C—CH(C_2H_3O_2)—CH_3$, produit de l'action directe du chlorure d'acétyle sur l'alcool lui-même, à 143°. On conçoit que la distillatiou fractionnée est impuissante à séparer deux composés bouillant tous les deux vers 120°, l'un un peu plus bas, l'autre un peu plus haut.

Si, comme je tends à le croire, les deux alcools en C_6, secondaire et tertiaire, se forment simultanément dans ces diverses réactions synthétiques, il faudrait voir là un nouvel et bien curieux exemple de l'application du „principe de partage" aux réactions chimiques, préconisé et mis en lumière à diverses reprises par M. Arthur Michaël.

C. — Éther chloro-isobutyrique

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!<\!CCl—CO(OC_2H_5).$$

J'ai réalisé, l'an dernier, la synthèse du penta-méthyl-éthanol de Butlerow $(H_3C)_3—C(OH)—C—(CH_3)_2$ [1]) en faisant réagir le chloro-isobutyrate d'éthyle sur le méthyl-bromure de magnésium, et j'ai pu croire à cette époque que le

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1906, p. 256. — Ce Recueil XXVI p. 84.

composant $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CCl-$ avait pris une part directe à l'édification de cette molécule en C_7, en réagissant lui-même sur le composé méthylo-bromo magnésien en même temps que le composant éther sel $--OC(OC_2H_5)$. Il n'est plus possible d'admettre aujourd'hui cette interprétation. Le cours de cette réaction synthétique est autre, et ce qui se passe dans la réaction de l'aldéhyde chloro-isobutyrique sur le même réactif magnésien nous renseigne d'une manière certaine sur les réactions qui se succèdent ici. Pour être quelque peu plus compliqué qu'il n'apparaît au premier abord, le mécanisme de cette synthèse n'en est, à mon sens, que plus intéressant. Il se constitue des actes successifs suivants:

1°. En présence du méthyl-bromure de magnésium, transformation du composant éther $OC(OC_2H_5)$:

$$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!>\!C(Cl)-CO(OC_2H_5)+2CH_3.Mg.Br$$

$$=\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!>\!C(Cl)-C(O.MgBr)<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}+C_2H_5.O.MgBr;$$

2°. Réaction des composants $<\!C(Cl)$ et $-\!C(O.Mg.Br)<$, d'où formation de Cl.Mg.Br et d'oxyde de tétraméthyl-éthylène

$$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!>\!C-C(O)<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

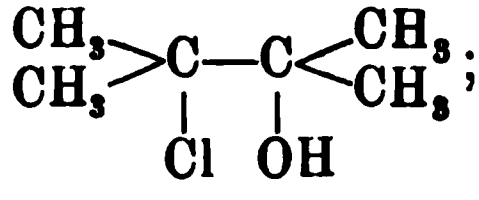
3°. Addition à cet oxyde du composé magnésien formant l'assemblage

$$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!>\!C(O.Mg.Br)-C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

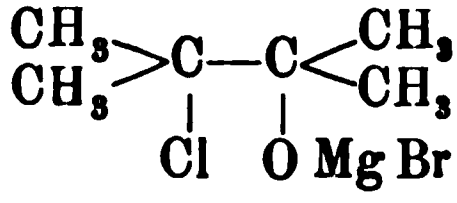
lequel, décomposé par l'eau, aboutit finalement au pentaméthyl-éthanol.

On remarquera que l'oxyde de tétraméthyl-éthylène, qui se forme provisoirement dans ce cycle réactionnel, ne peut, étant symétrique, s'ajouter qu'en un sens au composé magnésien et fournir ultérieurement qu'un seul produit, toujours identique à lui-même et unique de son espèce, l'**éthanol pentaméthylé.**

Avant d'aller plus loin, je ferai remarquer encore que la réaction de l'éther chloro-isobutyrique sur le méthylbromure de magnésium avait été réalisée à l'origine dans le but d'obtenir la **chlorhydrine tétra-méthylénique** d'ELTEKOFF :



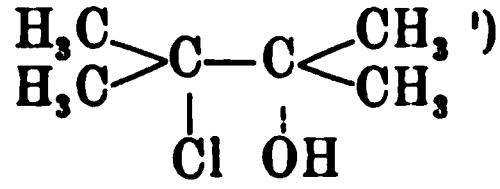
la solution éthérée du composé chloro-isobutyrique avait été introduite par portions successives dans la solution éthérée du composé magnésien; celui-ci se trouvait par conséquent en excès continu. On pourrait croire au premier abord qu'en renversant l'ordre de présentation des deux composés l'un à l'autre, c'est-à-dire en introduisant la solution du composé magnésien dans la solution du composé chloro-isobutyrique de manière à maintenir celui-ci en excès continu, on arriverait à obtenir la chlorhydrine originellement cherchée. Mais il faut renoncer à cet espoir quand on se rappelle la série des réactions à la suite desquelles prend naissance le penta-méthyléthanol, la première, ici encore, sera la formation du complexe



qui se transforme en oxyde de tétra-méthyl-éthylène.

On a constaté d'ailleurs, par une expérience directe, que dans ces conditions on n'obtient non plus que l'éthanol pentaméthylé de BUTLEROW.

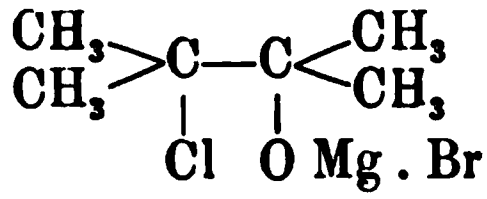
4°. Monochlorhydrine tétra-méthylénique



[1])

2gr5 de cette chlorhydrine ont été mis en réaction. On en a introduit la solution éthérée dans la solution éthérée du méthyl-bromure de magnésium $CH_3 . Mg . Br$ faite à l'aide de 2 grammes de magnésium. La réaction est peu vive et le liquide se sépare en deux couches. On a expulsé l'éther jusqu'à siccité, puis on a ajouté de l'eau à la masse restante. Il s'est produit immédiatement une matière cristalline. L'addition de l'eau acidulée par H_2SO_4 ayant fait disparaître le précipité magnésien, on a extrait, à l'aide de l'éther, le penta-méthyl-éthanol formé, du moins son hydrate. C'est une opération avantageuse quant au rendement.

Il est aisé de s'orienter dans la formation de ce composé. Il s'est d'abord formé le dérivé oxy-bromo-magnésien de la chlorhydrine



d'où est sorti l'oxyde de tétra-méthyl-éthylène $(H_3C)_2 . C(-O-)C(CH_3)_2$ dont je vais m'occuper.

---

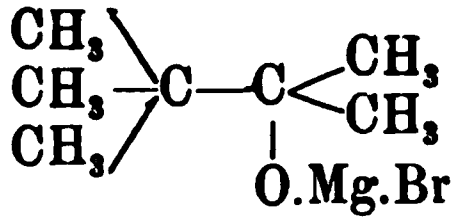
[1]) Cette mono-chlorhydrine tétra-méthylénique se fait commodément par l'addition de (HO)Cl — produit de la réaction de l'acide borique sur l'hypochlorite de potassium — au tétra-méthyl-éthylène Elle bout sous la pression de 760 millimètres à 151°—152°. Avec la potasse caustique pulvérulente elle fournit, sans difficulté, l'oxyde $(CH_3)_2 C(-O-)C(CH_3)_2$ Eb. 95°—96°, l'isomère de la pinacoline de Friedel $(CH_3)_3-C-CO-CH_3$ Eb. 106°.

Je reviendrai dans un travail spécial sur ces deux intéressants composés tétra-méthyléniques, mis au jour autrefois par Eltekoff [1]).

[1]) Berichte, etc., t. XVI (1883), p. 899.

8 grammes de cet oxyde, éb. 95°—96°, ont été mis en réaction avec le méthyl-bromure de magnésium $CH_3—Mg.Br$, provenant de 2gr5 de magnésium. L'introduction de la solution éthérée de l'oxyde dans la solution éthérée du composé magnésien ne produit qu'un faible dégagement de chaleur. La masse éthérée a été maintenue à l'ébullition pendant une demi-heure, puis l'on a chassé l'éther; à la fin de cette distillation, le ballon s'est rempli d'une mousse abondante qui, par le froid, est retombée. L'opération a été continuée selon le mode habituel: addition d'eau et redissolution du précipité magnésien par l'acide sulfurique étendu. Le pentanol hydraté formé vient surnager à l'état solide. On en a recueilli environ 11 grammes, ce qui représente un rendement presque intégral.

J'ai déjà fait remarquer qu'étant symétrique, l'oxyde de tétra-méthyl-éthylène ne peut s'ajouter au composé magnésien qu'en un sens pour former le complexe



qui, détruit par l'eau, fournit l'hydrate du penta-méthyl-éthanol $\left[(H_3C)_3—C—C—(CH_3)_2\right]_2 + aq$. Je rappellerai à cette occasion que l'isomère de l'oxyde du tétra-méthyl-éthylène, c'est-à-dire la pinacoline de Friedel $(H_3C)_3—C—CO—CH_3$, éb. 106°, fournit aussi, avec le méthyl-bromure de magnésium, et dans les meilleures conditions, le penta-méthyl-éthanol [1]).

En terminant, je tiens à déclarer, pour l'en remercier, combien j'ai été fructueusement aidé dans ces recherches par mon habile et zélé assistant, M. Aug. de Wael.

---

[1]) Voir ma notice, dans les Bulletins de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1906, p. 352. — Ce Recueil XXVI p. 106.

Observations au sujet de certains éthers acétiques [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

J'ai été amené à m'occuper incidemment d'éthers acétiques à un double point de vue:

a) d'abord à celui de leur volatilité par rapport à celle des alcools correspondants;

b) ensuite à celui de la caractéristique différentielle qu'ils établissent, par leur formation et leurs propriétés, entre les alcools de divers genres.

A. — Éthers d'alcools tertiaires.

La transformation des alcools tertiaires en leurs éthers acétiques est restée, jusque dans ces derniers temps, une opération relativement malaisée. On sait que le chlorure d'acétyle, à l'inverse des autres alcools, les transforme en leurs éthers chlorhydriques, et l'anhydride acétique, en grande partie, et leurs hydrocarbures en les déshydratant. Il ne restait guère, pour obtenir ces acétates, que l'action des éthers haloïdes, des iodures surtout, sur l'acétate d'argent, et encore, dans ce cas, il se forme une notable quantité d'hydrocarbure.

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 4, pp. 285—313, 1907 (Avril).

Ou pourrait s'attendre à un meilleur résultat de la réaction du chlorure d'acétyle sur les dérivés sodés de ces alcools, mais on sait combien est difficile la réaction du sodium sur les alcools tertiaires. M. Delacre a employé vainement cette méthode, dans ces derniers temps, pour obtenir l'acétate du diméthyl-isopropyl-carbinol $(H_3C)_2.C(O.Ac)—CH(CH_3)_2$ [1]). Une méthode qui, au fond, se rattache à celle-ci, c'est celle qu'a fait connaître récemment

---

[1]) Bulletin de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences) pp. 281—287 (année 1906).

Voici comment s'exprime M. Delacre:

„J'ai additionné de sodium, en quantité théorique, l'alcool pur „étendu de quatre volumes d'éther anhydre. Après avoir chauffé à „reflux pendant plusieurs heures, j'ai ajouté goutte à goutte la pro„portion théorique de chlorure d'acétyle. En lavant à l'eau, et séchant „à $CaCl_2$, on retire par rectification:

60°— 95°	. . . . .	1 gramme.
95°—118°	. . . . .	1 —
118°—122°	. . . . .	9 grammes.
122°—125°	. . . . .	10 —
125°—133°	. . . . .	10 —

„Il se forme donc probablement un acétate, mais encore mélangé „d'alcool; la séparation convenable par rectification semble devoir „être impossible.

. . . . . .

. . . . . .

„Dans un autre opération avec le sodium et le chlorure d'acétyle „nous avons obtenu (pour 100 grammes d'alcool):

110°—122°	. . . . .	18 grammes.
122°—126°	. . . . .	24 —
126°—130°	. . . . .	13 —
130°—140°	. . . . .	17 —
Résidu	. . . . .	15 — "

Ou verra plus loin que l'acétate, cherché vainement comme tel dans ces opérations par un habile expérimentateur, bout à 143° sous la pression ordinaire. L. H.

un chimiste allemand, M. Houben [1]): la réaction du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique sur les dérivés halo-magnésiens des alcools, et notamment des alcools tertiaires

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OMgX + \begin{matrix} Cl.CO.CH_3 \\ (CH_3-CO)_2O \end{matrix} = -\overset{|}{\underset{|}{C}}-O.CO.CH_3 + Cl.Mg.X$$

ou $CH_3.CO.O.Mg.X$.

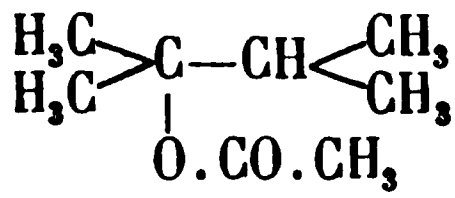
Ces dérivés halo-magnésiens des alcools s'obtiennent aisément par la réaction des composés alkyl-halo-magnésiens sur les alcools déjà formés

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}(OH) + CH_3.Mg.Br = -\overset{|}{\underset{|}{C}}.O.Mg.Br + CH_4$$

ou, d'une manière plus expéditive, par la réaction des composés alkyl-halo-magnésiens sur les composés, aldéhydes, acétones, acides ou éthers d'acides, d'où dérivent les alcools eux-mêmes.

Cette réaction a été mise à profit avec succès pour obtenir quelques acétates d'alcools tertiaires, encore inconnus ou peu connus jusqu'ici.

1°. *Acétate de diméthyl-isopropyl-carbinol*



20 grammes d'alcool, ou $^2/_{10}$ de molécule, ont été consacrés à cette opération. On les a ajoutés par portions successives, dissous dans l'éther, à la solution éthérée du méthyl-bromure de magnésium provenant de $^2/_{10}$ d'atome de ce métal. L'échauffement est faible et il se produit une effervescenee de CH_4. L'addition de l'anhydride acétique, en solution éthérée, à ce liquide y détermine l'apparition de flocons blancs, qui sont incontestablement du bromo-

[1]) Berichte, etc., t. XXXIX, p. 1736 (année 1906).

acétate de magnésium $Br . Mg(C_2H_3O_2)$. Le liquide éthéré est porté à l'ébullition et il faut refroidir.

Après l'expulsion de l'éther, la masse restante a été versée dans de l'eau. La couche éthérée surnageante a été mise en contact avec une bouillie de $CaCO_3$ précipité pour enlever au besoin tout acide acétique. Desséché sur $CaCl_2$, le liquide a passé à une première distillation presque entièrement de 135° à 145°. Par une rectification subséquente, on obtient un produit pur bouillant à 142°—143°, sous la pression de 765 millimètres.

La densité de ce liquide est 0.9226 à 20°, et son indice de réfraction, dans l'appareil de Pulfrich, 1.41831, d'où l'on déduit comme pouvoir réfringent moléculaire 39.31. La théorie correspond à 40.63.

Distillé sur de la potasse caustique pulvérulente, cet acétate a régénéré l'alcool primitif $(H_3C)_2 . \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CH(CH_3)_2$ éb. 117°—118°.

Avec l'acide HCl aq. fumant, dès la température ordinaire, il se transforme rapidement en éther chlorhydrique correspondant $(H_3C)_2 . \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CH(CH_3)_2$, qui constitue une couche liquide surnageante, très mobile, éb. 111°—113°.

Cet acétate, qui n'est pas mentionné dans le grand traité de Beilstein (troisième édition, tome I), ni dans son supplément, a cependant déjà été fait. J. Kondakow l'a obtenu en 1893, par une réaction fort intéressante, en fixant l'acide acétique $H—O . CO . CH_3$ sur le tétra-méthyl-éthylène $(H_3C)_2C = C(CH_3)_2$, en présence de $Zn Cl_2$ solide [1]). Il lui assigne 143° comme point d'ébullition, sous la pression de 757 millimètres.

Suivant le même auteur, cet acétate se forme également, et à la suite du même mécanisme, dans la réaction du zinc

---

[1]) Journal für praktische Chemie (2), t. XLVIII, p. 485.

sur le tétra-méthyl-éthylène en présence de l'acide acétique [1]).

Par la réaction de l'iodure de son alcool pinacolique sur l'acétate d'argent [2]), Friedel avait obtenu autrefois, en même temps qu'un hydrocarbure en C_6, un acétate bouillant à 143°. Si l'on tient compte de la facile isomérisation des éthers haloïdes $(CH_3)_3—C\,.\,CHX—CH_3$ de l'alcool pinacolique secondaire en ceux de l'alcool tertiaire $(CH_3)_2\,.\,CX—CH\,.\,(CH_3)_2$, on est autorisé à regarder l'acétate pinacolique de Friedel comme identique à celui que je viens de faire connaître, celui du diméthyl-isopropyl-carbinol. Je regrette de n'avoir pas eu à ma disposition de l'alcool pinacolique secondaire pour constater expérimentalement l'exactitude de cette assimilation.

2°. *Acétate du diméthyl-propyl-carbinol normal*

$$(H_3C)_2\,.\,C(O\,.\,(CO\,.\,CH_3))—CH_2—CH_2—CH_3.$$

Celui-ci a été obtenu en un seul coup, par la réaction de l'anhydride acétique sur le produit direct de la réaction du méthyl-bromure de magnésium sur l'acétone méthyl-propylique normale, $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_3$.

$^2/_{10}$ de molécule de celle-ci ont été consacrés à cette synthèse. L'addition de l'anhydride acétique à la solution éthérée du composé magnésien $CH_3—CH_2—CH_2—C(O\,.\,Mg\,.\,Br)\,.\,(CH_3)_2$ ne détermine qu'un faible échauffement. Il se fait un dépôt blanc qui constitue à la fin une masse grenue assez volumineuse. Après l'expulsion de l'éther, la distillation a été continuée sans addition d'eau. Le thermomètre monte directement à 135° et tout a passé avant 145°. Redistillé, le produit a passé en presque totalité à 142°—143°, sous la pression de 752 millimètres.

---

[1]) Journal für praktische Chemie (2) t. LIV, p. 432 (année 1896).

[2]) Comptes rendus, t. LXXVI, p. 229, année 1873.

Ce produit est en tous points analogue au précédent. C'est un liquide incolore, fort odorant, insoluble dans l'eau. Sa densité à 20° est égale à 0.9114 et son indice de réfraction à 1.41433; ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire de 39.48, alors que le calcul demande 40.63. Distillé sur de la potasse caustique pulvérulente, cet acétate régénère son alcool $CH_3—CH_2—CH_2—C(OH).(CH_3)_2$, éb. 122°—123°.

Les acides chlorhydrique et bromhydrique, HCl aq, HBr aq, fumants, le transforment rapidement et à froid déjà en leurs éthers haloïdes qui surnagent la solution aqueuse.

Le dosage de l'acide acétique dans cet éther, par une solution titrée de potasse caustique, a conduit à 147.7 comme poids moléculaire, alors que la théorie correspond à 144.

On voit que ces deux acétates isomères, l'un renfermant le radical propyle normal $—CH_2—CH_2—CH_3$, l'autre le radical isopropyle $\frac{H_3C}{H_3C}\!>\!CH$, ont sensiblement le même point d'ébullition. Le fait peut paraître étrange, au premier abord, quand on se rappelle la différence de volatilité que l'on constate entre les dérivés propyliques et isopropyliques. Il n'est cependant pas sans exemple et, à cette occasion, je signalerai à l'étage C_8 — les acétates en question renferment aussi 8 atomes de carbone — l'existence de deux alcools tertiaires, propylique et isopropylique, ayant sensiblement aussi le même point d'ébullition.

$(H_3C—CH_2)_2.C(OH)—CH_2—CH_2—CH_3$ Eb. 160°5.

$(H_3C—CH_2)_2.C(OH)—CH<\frac{CH_3}{CH_3}$ Eb. 159°5—161°.

Au reste, la différence de volatilité entre les composés, propyliques et isopropyliques, n'est notable que dans ces composés proprement dits.

3°. *Acétate du tri-méthyl-carbinol* $(H_3C)_3 . C—O(CO—CH_3)$.

Voici comment j'ai été amené à faire refaire cet acétate:

Cet acétate a été sommairement décrit par BUTLEROW, dans son grand mémoire sur l'alcool butylique tertiaire, en 1867 [1]). Il lui assigne 96° comme point d'ébullition sous la pression ordinaire. Il l'obtenait par la réaction de l'iodure $(H_3C)_3—C—I$ sur l'acétate d'argent en présence de l'acide acétique.

Plus tard, ce même éther a été refait par J. KONDAKOW à l'aide de l'intéressante réaction trouvée par lui, l'addition de l'acide acétique à l'isobutylène $(H_3C)_2 . C = CH_2$, en présence du chlorure de zinc solide [2]). Il est indiqué dans ce travail comme bouillant à 51°. Le même chiffre est aussi indiqué dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin.

Dans le Jahresbericht, etc., pour 1893, ce chiffre, 51°, est donné comme point de fusion.

Ce sont là évidemment des erreurs matérielles, mais elles ne sont pas corrigées.

Je tenais, en outre, à compléter en quelques points le signalement physique de cet intéressant dérivé.

Cet acétate a été obtenu par la réaction de l'anhydride acétique sur le composé oxy-bromo-magnésien $(CH_3)_3 . C(OMg . Br)$ résultant de la réaction du méthyl-bromure de magnésium $CH_3 . Mg . Br$ sur l'alcool pseudobutylique dans l'éther.

C'est un liquide d'odeur agréable, bouillant à 95° sous la pression de 750 millimètres.

Sa densité à 20° est 0.8958 et son indice de réfraction 1.39469, ce qui répond, comme pouvoir réfringent moléculaire, à 31.00, alors que, selon la théorie, ce devrait être 31.426.

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CXLIV, p. 7.

[2]) Journal für praktische Chemie (2), t. XLVIII, p. 484, année 1893.

Cet éther se comporte vis-à-vis des alcalis, vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, comme ceux dont je me suis précédemment occupé.

4°. *Acétate du penta-méthyl-éthanol*

$$(H_3C)_3—C\,.\,\underset{\displaystyle O\,.\,(CO—CH_3)}{\overset{\displaystyle |}{C}}—(CH_3)_2.$$

Le penta-méthyl-éthanol, comme tel, existant à l'état d'hydrate dans sa forme ordinaire, on en a déterminé la formation au moment de faire réagir sur lui l'anhydride acétique.

Deux opérations de ce genre ont été faites, qui ont donné des résultats définitifs fort différents, comme on va le voir.

Dans la première, on a fait réagir cet anhydride sur la combinaison oxy-bromo-magnésienne de cet alcool tertiaire provenant de 20 grammes, soit $^2/_{10}$ de molécule, de pinacoline et du méthyl-bromure de magnésium en quantité correspondante.

De l'eau ayant été ajoutée à la masse liquide, la réaction étant terminée, la couche éthérée surnageante a été desséchée à l'aide du chlorure de calcium. Après l'expulsion de l'éther, le thermomètre monte vite en tout passe entre 145° et 152°. Redistillée, toute la masse a passé avant 140°. L'eau en dissout une partie; la couche surnageante, après dessiccation à l'aide de $CaCl_2$, a distillé pour la plus grande partie avant 100°. Il est resté comme résidu un peu de penta-méthyl-éthanol.

On voit ainsi que, dans ces conditions, cet acétate $(CH_3)_3\,.\,C\,.\,\underset{\displaystyle O\,.\,(CO\,.\,CH_3)}{\overset{\displaystyle |}{C}}—(CH_3)_2$ n'a pas distillé comme tel, sous la pression ordinaire; il s'est dédoublé en acide acétique et en cet hydrocarbure C_7H_{14}, le méthyl-pseudo-butyl-éthylène $1—1(CH_3)_3\,.\,\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—C=CH_2$, que Butlerow a déjà

obtenu autrefois [1]) par la réaction de la potasse caustique alcoolique sur l'iodure $(CH_3)_3—C—\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2$.

La réaction que je viens d'indiquer est une méthode plus commode pour l'obtenir.

Ce méthyl-pseudo-butyl-éthylène constitue un beau liquide, faiblement odorant et bouillant à 78°—80° sous la pression de 750 millimètres.

Sa densité à 20° est 0.7188, d'où l'on déduit comme pouvoir réfringent moléculaire 33.00, alors que la formule correspond à 33.828.

Entre cet hydrocarbure et le méthyl-isopropyl-éthylène

$(CH_3)_3—C—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$ Eb. 78°—80°

$(CH_3)_2CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$ Eb. 56°—58° [2]) } 20°

il y a les mêmes relations de composition et à peu près de volatilité qu'entre divers composés pseudo-butyliques et isopropyliques.

$(CH_3)_3 . C—CO—CH_3$ Eb. 106°

$(CH_3)_2CH—CO—CH_3$ — 93° } 13°

$(CH_3)_3C—OC_2H_5$ Eb. 70°

$(CH_3)_2CH—OC_2H_5$ — 54° } 16°

Une seconde opération a été faite pour obtenir et isoler en réalité l'acétate de l'alcool de Butlerow.

10 grammes de pinacoline — soit $^1/_{10}$ de molécule —

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie t. CLXXVII p. 176 (année 1875).

[2]) Qui se forme, à côté du tétra-méthyl-éthylène, dans la déshydratation du di-méthyl-isopropyl-carbinol.

ont été mis en réaction avec le méthyl-bromure de magnésium provenant de 2gr5 de magnésium, dans l'éther. On y ajoute, goutte à goutte, 12 grammes d'anhydride acétique en solution éthérée. Il se forme un précipité blanc, sans doute de $C_2H_3O_2 . Mg . Br$.

L'opération a été continuée comme d'ordinaire: addition d'eau, d'abord; séparation de la couche éthérée surnageante et dessiccation de celle-ci par des fragments de K_2CO_3 fondu, tout à la fois, pour enlever l'eau et l'acide acétique qui pourrait s'être formé et se trouver dans ce liquide. Après l'expulsion de l'éther, la distillation du produit restant a été continuée sous pression raréfiée. L'acétate formé passe presque en totalité à 96°—97° sous une pression de 80 millimètres. On a obtenu ainsi 13 grammes d'acétate au lieu de 15gr8, qui constituent le rendement théorique.

L'acétate du penta-méthyl-éthanol $(H_3C)_3—C—C—(CH_3)_2$, constitue un beau liquide, d'une limpidité
$\quad\quad\quad

Cet acétate est insoluble dans l'eau qu'il surnage, mais il est soluble dans tous les autres dissolvants ordinaires, l'alcool, l'éther, la pétroléine, la benzine, le chloroforme, etc.

Il est extrêmement sensible à l'action des hydracides halogènes, soit gazeux, soit en solution aqueuse concentrée. L'acide acétique en est chassé, à froid déjà, avec formation de l'éther haloïde correspondant à $(H_3C)_3—C—\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}—(CH_3)_2$.

Il est à remarquer que ces éthers haloïdes sont des corps solides, d'un point de fusion fort élevé. Cette circonstance communique à la réaction qui leur donne naissance un intérêt tout particulier.

L'acide HCl aq fumant ordinaire le transforme presque instantanément en son chlorure $(H_3C)_3—C—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}—(CH_3)_2$, solide blanc, fus. 130°.

La réaction de l'acide bromhydrique HBr aq fumant est plus rapide encore. Ces expériences, du genre le plus démonstratif, sont des plus instructives. Ce sont de véritables précipitations qui rappellent parfaitement celles des chlorures et bromures alcalins, NaX et KX, par la réaction des hydracides halogénés sur des solutions concentrées des alcalis ou de leurs acétates.

En revanche, l'acétate du penta-méthyl-éthanol oppose, contrairement aux prévisions, une grande force de résistance à l'action décomposante de l'eau, même à chaud, et des alcalis caustiques.

Après une heure d'ébullition avec une solution alcoolique de potasse caustique, cet acétate n'avait subi qu'une saponification insignifiante.

Pour en déterminer l'acide acétique, il a fallu le chauffer avec de la potasse caustique pulvérisée. La masse ayant été dissoute, après refroidissement dans l'eau, l'acide acétique en a été chassé par l'acide sulfurique, et dans le liquide distillé, on a déterminé, par titration, la quantité d'acide

acétique obtenu. On a ainsi trouvé que cet éther correspond à 37.84 % d'acide acétique libre, alors que la formnle en demande 37.96. Les chiffres obtenus dans cette opératiou correspondent, d'autre part, à 156.5 comme poids moléculaire, alors que le poids moléculaire réel est de 158.

Les propriétés du penta-méthyl-éthanol, jointes à celles de son acétate et celles de ses éthers haloïdes sur lesquelles j'ai déjà attiré l'attention [1]), me font croire que ce remarquable alcool tertiaire peut servir fort avantageusement de lien naturel entre la chimie minérale et la chimie organique; tout, jusqu'à son hydratation facile qui le transforme en un solide cristallin, le rapproche des alcalis caustiques proprement dits.

B. — Éthers acétiques de divers genres.

J'ai préconisé l'acide chlorhydrique et le chlorure d'acétyle comme des agents propres à différencier les alcools aliphatiques mono-hydroxylés de divers genres.

La manière d'agir des éthers acétiques de divers genres vis-à-vis de l'acide chlorhydrique n'est pas moins caractéristique.

Susceptibles de se former par l'action du chlorure d'acétyle sur les alcools primaires et les alcools secondaires, à côté d'un dégagement de gaz HCl, les acétates des alcools primaires et des alcools secondaires manifestent une grande force de résistance à l'action de l'acide chlorhydrique. Je ne prétends pas qu'ils y soient absolument réfractaires, mais ce qu'il me suffit de constater, c'est qu'ils résistent à son action dans les conditions où les acétates tertiaires en sont rapidement et vivement attaqués.

Il y a longtemps déjà que J. Kondakow a fait voir que

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1906, pp. 274 et suiv. — Ce Recueil XXVI p. 89.

l'acétate de diméthyl-éthyl-carbinol $(H_3C)_2—C(O(.CO—CH_3))—CH_2—CH_3$ est, dès la température ordinaire, transformé, par l'acide HCl gazeux, en son éther chlorhydrique $(H_3C)_2.C(Cl)—CH_2—CH_3$ et en acide acétique.

L'emploi de l'acide chlorhydrique fumant, ordinaire, est plus aisé et conduit aux mêmes résultats différentiels. Les acétates tertiaires en sont décomposés, dès la température ordinaire, avec mise en liberté d'acide acétique et formation d'un éther chlorhydrique qui constitue une couche liquide surnageante.

Il n'en est pas de même des acétates des alcools primaires et secondaires que l'acide HCl aq concentré n'attaque pas ou n'attaque guère, à froid, même à la suite d'un contact prolongé.

Parmi tous les acétates tertiaires, celui-là dont la décomposition par l'acide chlorhydrique est la plus intéressante est certainement l'acétate du penta-méthyl-éthanol. Je l'ai fait connaître plus haut, ainsi que celle que détermine l'acide bromhydrique. Ce sont là de curieuses et instructives expériences de leçon, susceptibles d'être vues de loin, puisque les produits qui en sont le résultat sont solides, leurs générateurs étant des liquides.

C. — Volatilité comparée des alcools aliphatiques monoatomiques de divers genres et de leurs acétates.

Comme l'eau par sa formule H—OH, les formules des alcools aliphatiques monoatomiques $C_nH_x—OH$ ne les représentent moléculairement que pour l'état gazeux ou de désagrégation physique totale. Dans leur état naturel, liquides en général, ou parfois solides, ces corps sont polymoléculaires; ce sont des corps polymérisés ou, comme l'on dit à présent, associés.

Quoique l'on ne puisse pas assigner à leur coefficient

d'association une valeur précise, on sait toutefois que ce coefficient est d'autant plus élevé que ces corps se rapprochent plus de l'eau H—OH elle-même, soit parce que le groupement —OH représente une fraction plus ou moins considérable du poids de la molécule totale, soit parce que le groupement C_nH_x, substitué à H, est plus ou moins riche en hydrogène, soit parce que le composant monocarboné alcool proprement dit, C(OH), est lui-même aussi plus ou moins riche en hydrogène.

Il suit de là:

1°. Que ce coefficient d'association est à son maximum dans l'alcool méthylique $H_3C—OH$, qui sous ce rapport, comme sous tant d'autres, occupe une place à part dans le groupe des alcools en général;

2°. Qu'il diminue à mesure que l'hydrogène du radical méthyle H_3C est remplacé d'une manière plus complète par des groupements hydrocarbonés, une, deux ou trois fois, pour constituer les alcools poly-carbonés primaires $H_2C—OH$, secondaires $HC—OH$ et tertiaires $—C—OH$ [1]);

[1]) La transformation d'un groupement $—CH_3$ en $CH_3—CH_2—$ ou en $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH—$, n'affecte pas, ou pas sensiblement, le coefficient d'association du composant voisin alcool $H_2C—OH$; il n'en est pas de même alors que la méthylation, simple ou double, s'opère dans le composant alcool lui-même $H_2C—OH$; le coefficient d'association de l'alcool primitif en est alors notablement diminué; aussi l'influence de ces substitutions sur la volatilité est-elle fort différente dans les deux cas: l'élévation du point d'ébullition est notable dans le premier, faible, jusqu'à être insignifiante, dans le second. Voici quelques exemples précis de ce fait intéressant:

1°. Transformation d'un alcool primaire en secondaire et en tertiaire:

$H_3C—CH_2(OH)$	Eb. 78°	
$H_3C—CH_2—CH_2(OH)$	— 97°	+ 19°
$H_3C—CH_2(OH)$	Eb. 78°	
$H_3C—CH(OH)—CH_3$	— 83°	+ 5°

3°. Qu'il diminue aussi, mais dans une mesure plus faible, à mesure que l'on s'élève dans l'échelle de carburation, pour des alcools de même genre.

On sait encore que le coefficient d'association des éthers — soit des éthers simples, soit des éthers d'acides carbonés où l'hydrogène de l'hydroxyle alcoolique —OH est remplacé par des radicaux d'alcools tels que CH_3, C_2H_5, etc., ou des radicaux d'acides tels que CH_3—CO—, etc. — est inférieur au coefficient d'association des alcools correspondants; envisagée au point de vue moléculaire, l'éthérification constitue une désagrégation, une simplification moléculaire. L'effort de chaleur nécessaire pour déterminer une désagrégation totale, c'est-à-dire l'état gazeux et la forme mono-moléculaire, doit être, de ce chef, moindre pour ces dérivés éthérés en général que pour les alcools eux-mêmes.

D'autre part, le phénomène de l'éthérification, quelle qu'elle soit, a pour conséquence une augmentation du poids moléculaire de l'alcool qui le subit et, de ce chef, la nécessité évidente, pour amener, toutes choses égales d'ailleurs, l'état gazeux mono-moléculaire, d'un effort de chaleur plus considérable pour un éther, quel qu'il soit, que pour l'alcool correspondant.

$H_3C—CH_2(OH)$	Eb. 78°	+ 30°
$H_3C—CH(CH_3)—CH_2(OH)$	— 108°	
$H_3C—CH_2(OH)$	Eb. 78°	+ 5°
$H_3C—C(OH)(CH_3)_2$	— 83°	

2°. Transformation d'un alcool secondaire en tertiaire:

$H_3C—CH(OH)—CH_3$	Eb. 83°	+ 16°
$H_3C—CH_2—CH(OH)—CH_3$	— 99°	
$H_3C—CH(OH)—CH_3$	Eb. 83°	± 0°
$H_3C—C(OH)(CH_3)_2$	— 83°	

Des faits du même genre se constatent pour les alcools primaires des étages supérieurs. Il serait superflu de multiplier ces exemples.

Il y a là, comme on le voit, deux causes qui agissent en sens inverse sur la volatilité des dérivés éthérés par rapport à celle des alcools correspondants.

Il me paraît intéressant d'en constater les conséquences en ce qui concerne les éthers acétiques des alcools aliphatiques mono-atomiques.

a) Alcool méthylique et ses dérivés de méthylation primaire, secondaire et tertiaire.

$H_3C—OH$	Eb.	66°	— 9°
$H_3C—OAc$ [1])	—	57°	
$H_3C—CH_2—OH$	Eb.	78°	— 1°
$H_3C—CH_2—OAc$	—	77°	
$H_3C>CH—OH$ (H_3C)	Eb.	83°	+ 6°
$H_3C>CH.OAc$ (H_3C)	—	89°	
$H_3C>C(CH_3)—OH$ (H_2C)	Eb.	83°	+ 13°
$H_3C>C(CH_3)—OAc$ (H_2C)	—	96°	

Dans l'alcool méthylique, la diminution du coefficient d'association, du chef de la substitution de $CH_3—CO = 43$ à $H = 1$ de —OH, l'emporte sur l'augmentation du poids moléculaire à la suite de cette même substitution.

C'est l'inverse pour le tri-méthyl-carbinol.

---

[1]) Pour la facilité de la composition, le groupement $CH_3—CO$, acétyle, est représenté par Ac.

b) Alcools isomères, de divers genres, à un même étage de carburation.

Etage C_3.

$H_3C-CH_2-CH_2-OH$	Eb.	97°	+ 4°
$H_3C-CH_2-CH_2-OAc$	—	101°	
$H_3C>CH-OH$ (H_3C)	Eb.	83°	+ 6°
$H_3C>CH-OAc$ (H_3C)	—	89°	

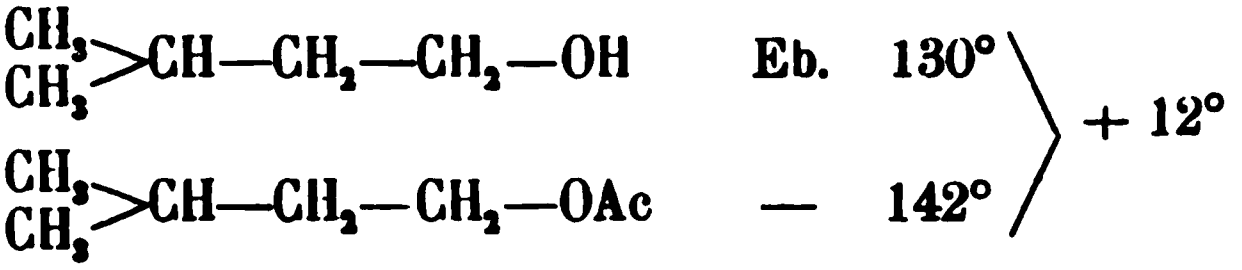
Etage C_4.

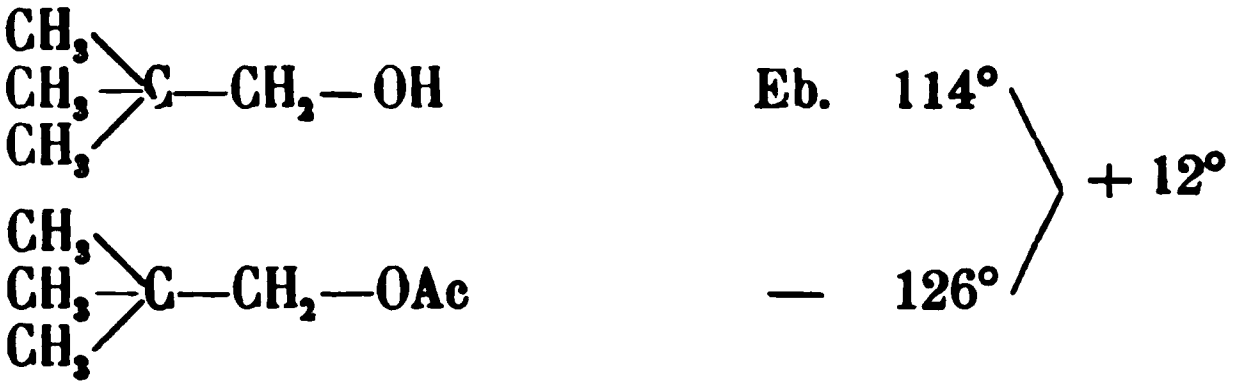
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	Eb.	116°	+ 9°
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-OAc$	—	125°	
$CH_3>CH-CH_2-OH$ (CH_3)	Eb.	108°	+ 8°
$CH_3>CH-CH_2OAc$ (CH_3)	—	116°	
$CH_3>C-OH$ (CH_3-, CH_3)	Eb.	83°	+ 13°
$CH_3>C-OAc$ (CH_3-, CH_3)	—	96°	

Etage C_5.

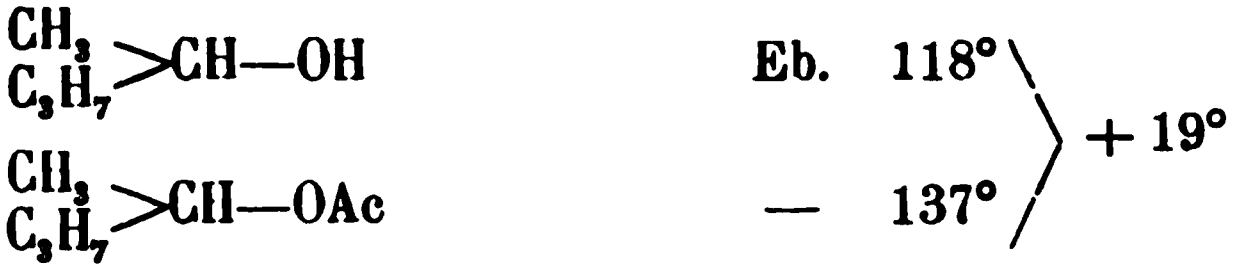
a) *Primaires.*

$CH_3-(CH_2)_3-CH_2-OH$	Eb.	136°	+ 12°
$CH_3-(CH_2)_3-CH_2OAc$	—	148°	

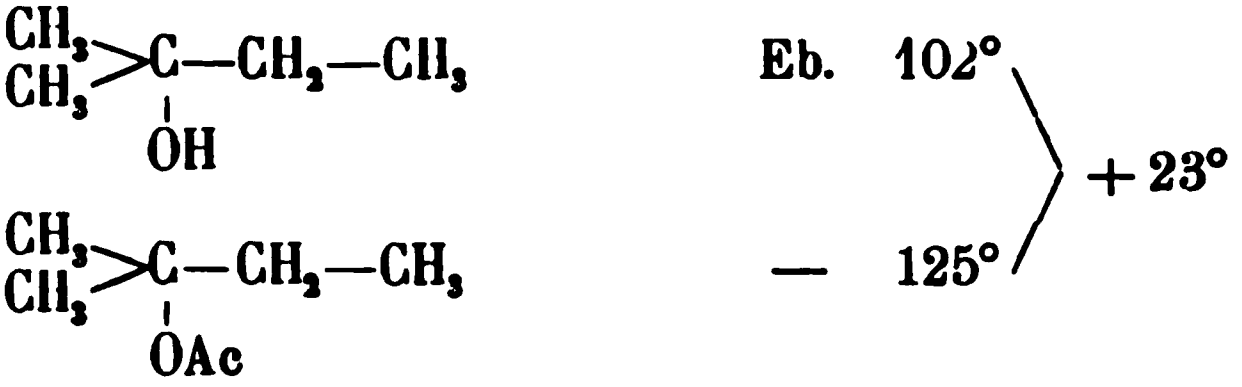




b) *Secondaires.*

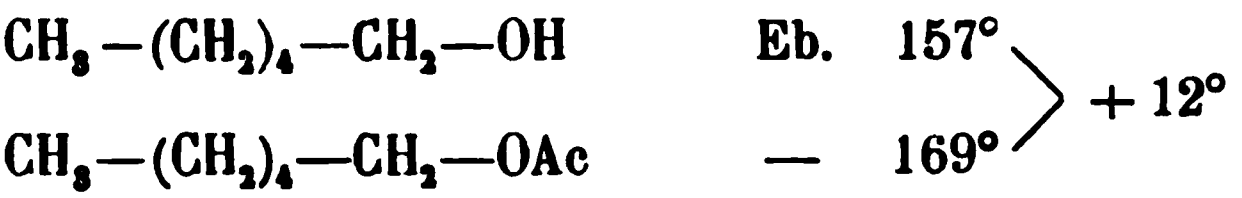


c) *Tertiaires.*

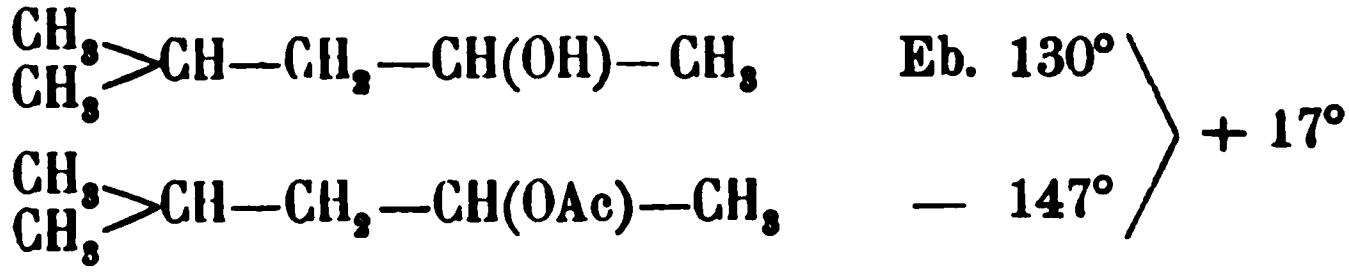


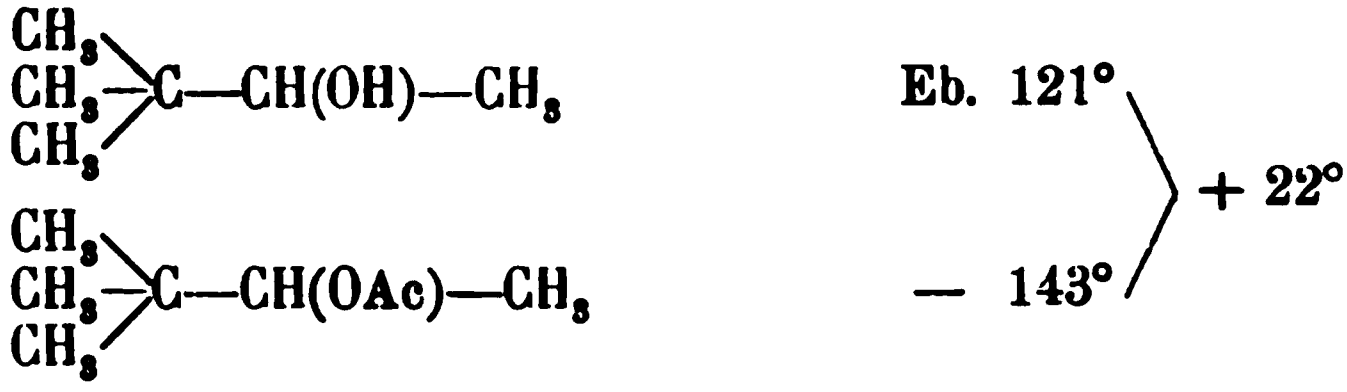
ETAGE C_6.

a) *Primaires.*

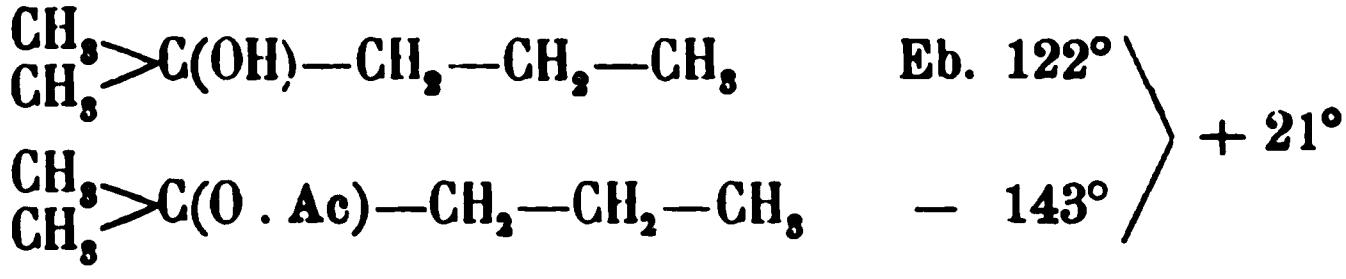


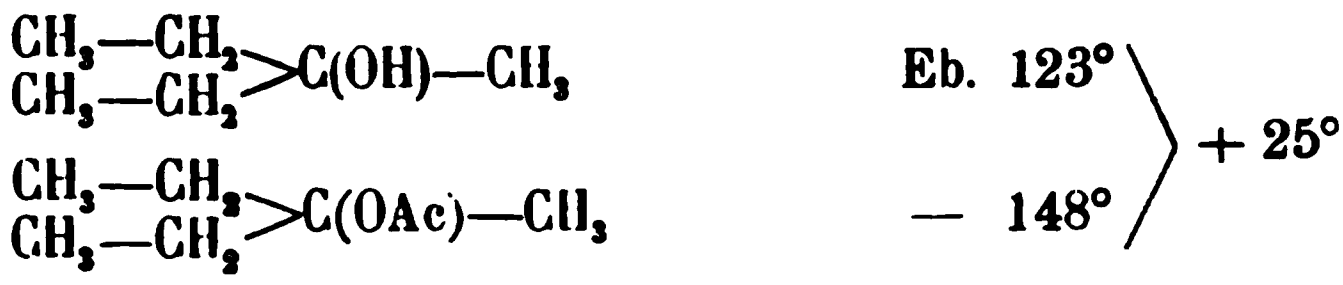
b) *Secondaires.*

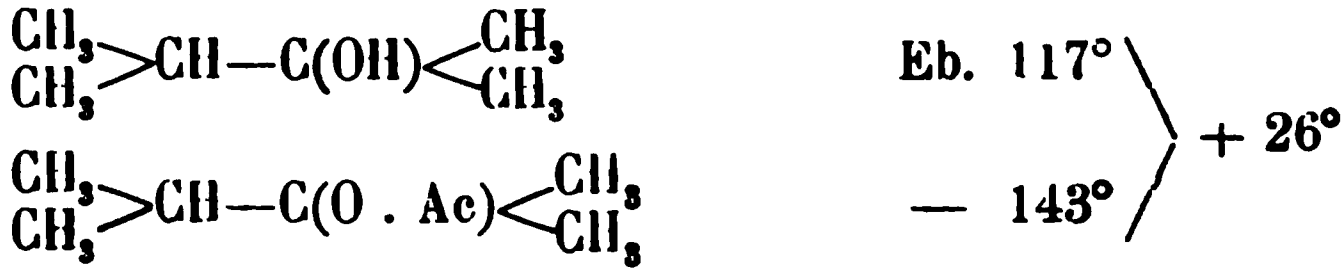




c) *Tertiaires.*







La substitution acétique détermine une élévation dans le point d'ébullition qui va croissant de l'alcool primaire à l'alcool tertiaire.

c) Série de carburation. Alcools de même genre.

a) *Primaires.*

C_3)	$H_3C—CH_2—CH_2—OH$	Eb. 97°		
	$--CH_2O\,.\,Ac$	— 101°	+	4°
C_4)	$H_3C—(CH_2)_2—CH_2—OH$	Eb. 116°		
	$—CH_2—OAc$	— 125°	+	9°
C_5)	$H_3C—(CH_2)_3—CH_2—OH$	Eb. 136°		
	$—CH_2—OAc$	— 148°	+	12°
C_6)	$H_3C—(CH_2)_4—CH_2—OH$	Eb. 157°		
	$—CH_2—OAc$	— 169°	+	12°
C_7)	$H_3C—(CH_2)_5—CH_2—OH$	Eb. 175°		
	$—CH_2—OAc$	— 191°	+	16°
C_8)	$CH_3—(CH_2)_6—CH_2—OH$	Eb. 195°		
	$—CH_2—OAc$	— 210°	+	15°

b) *Secondaires.*

C_3)	$CH_3—CH(OH)—CH_3$	Eb. 83°		
	$—CH(OAc)—$	— 89°	+	6°
C_4)	$CH_3—CH_2—CH(OH)—CH_3$	Eb. 99°		
	$—CH(OAc)—$	— 111°	+	12°
C_5)	$CH_3—(CH_2)_2—CH(OH)—CH_3$	Eb. 118°		
	$—CH(OAc)—$	— 137°	+	19°
C_6)	$CH_3—(CH_2)_3—CH(OH)—CH_3$	Eb. 136°		
	$CH(OAc)—$	— 155°	+	19°

c) *Tertiaires.*

C_4)	$CH_3-C(OH)<^{CH_3}_{CH_3}$	Eb.	83°	+ 13°
	$-C(OAc)<$	—	96°	
C_5)	$CH_3-CH_2-C(OH)<^{CH_3}_{CH_3}$	Eb.	102°	+ 23°
	$-C(OAc)<$	—	125°	
C_6)	$CH_3-(CH_2)_2-C(OH)<^{CH_3}_{CH_3}$	Eb.	122°	+ 21°
	$-C(OAc)<$	—	143°	
C_7)	$CH_3-(CH_2)_3-C(OH<^{CH_3}_{CH_3}$	Eb.	142°	+ 20°
	$-(COAc)>$	—	162° [1]	

On voit par ce qui se passe aux étages C_5 et C_6, que l'addition d'un groupement $-CH_2$ exerce une influence fort différente suivant la nature des alcools et des acétates qui la subissent: l'élévation dans le point d'ébullition augmente des dérivés primaires aux dérivés tertiaires dans la proportion 12°, 19° et 22°.

D. — Alcool éthylique $H_3C-CH_2(OH)$. Méthylation dans CH_3 et $-CH_2(OH)$.

A côté de la série de méthylation dans le composant $-CH_2(OH)$ de l'alcool éthylique lui-même, se placent les trois séries de méthylation de l'alcool éthylique, mono, bi- ou tri-méthylé dans le groupement $-CH_3$. La comparaison de ces quatre séries d'alcools et d'acétates est, comme on va le voir, pleine d'intérêt.

---

[1]) Cet acétate sera décrit, ainsi que l'alcool dont il dérive, dans un travail spécial. L. H.

1°. *Alcool éthylique comme tel* $H_3C—CH_2(OH)$.

$H_3C—CH_2(OH)$	Eb.	78°	
$—CH_2(OAc)$	—	77°	— 1°
$H_3C—CH(OH)—CH_3$	Eb.	83°	
$—CH(OAc)$	—	89°	+ 6°
$H_3C—C(OH)<^{CH_3}_{CH_3}$	Eb.	83°	
$—C(OAc)<$	—	96°	+ 13°

2°. *Alcool éthylique mono-méthylé* $H_3C—CH_2—CH_2(OH)$.

$H_3C—CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	97°	
$—CH_2(OAc)$	—	101°	+ 4°
$H_3C—CH_2—CH(OH)—CH_3$	Eb.	99°	
$—CH(OAc)—$	—	111°	+ 12°
$H_3C—CH_2—C(OH<^{CH_3}_{CH_3}$	Eb.	102°	
$—C(OAc)<$	—	125°	+ 23°

3°. *Alcool éthylique di-méthylé* $(H_3C)_2.CH—CH_2(OH)$.

$(H_3C)_2—CH—CH_2(OH)$	Eb.	108°	
$—CH_2(OAc)$	—	116°	+ 8°
$(H_3C)_2—CH—CH(OH)—CH_3$	Eb.	112°	
$—CH(OAc)—$	—	125°	+ 13°
$(H_3C)_2CH—(COH)<^{CH_3}_{CH_3}$	Eb.	117°	
$—C(OAc)<$	—	143°	+ 26°

4°. *Alcool éthylique tri-méthylé* $(H_3C)_3—C—CH_2(OH)$.

$(H_3C)_3—C—CH_2(OH)$	Eb.	114°	+ 11°
$—CH_2(OAc)$	—	125°	
$(H_3C)_3—CH(OH)—CH_3$	Eb.	121°	+ 22°
$—CH(OAc)—CH_3$	—	143°	
$(H_3C)_3—C(OH)<^{CH_3}_{CH_3}$	Eb.	131°	+ 29°
$—C(OAc)<$	—	160°	

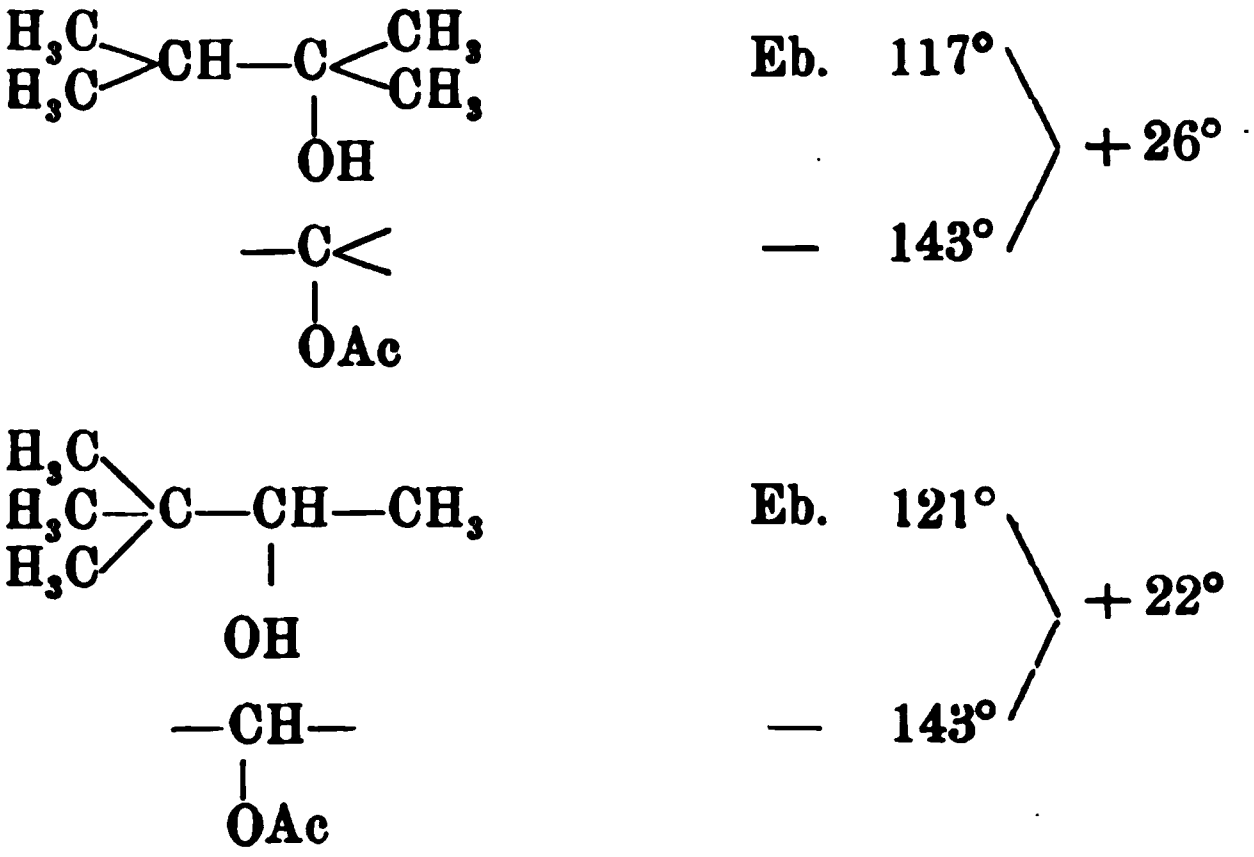
On voit par là que la nature du groupement associé à $—CH_2(OH)$ influe — en influant sur le coefficient d'association — sur la différence de volatilité que l'on constate entre l'alcool et son acétate; cette différence, pour un même degré de méthylation du composant alcool $—CH_2(OH)$, est d'autant plus considérable que le fragment $—CH_3$ a lui-même subi une méthylation plus complète, d'où résulte pour lui un poids moléculaire de plus en plus élevé. A ne tenir compte que des poids moléculaires des alcools et de leurs acétates, on devrait s'attendre à des relations d'ordre inverse.

E. — Alcools et acétates d'ordre divers ramifiés.

Il existe divers alcools isomères en C_6, à noyau carboné ramifié, dont les rapports de volatilité avec leurs acétates sont intéressants à constater.

a) *Alcools secondaires et alcools tertiaires.*

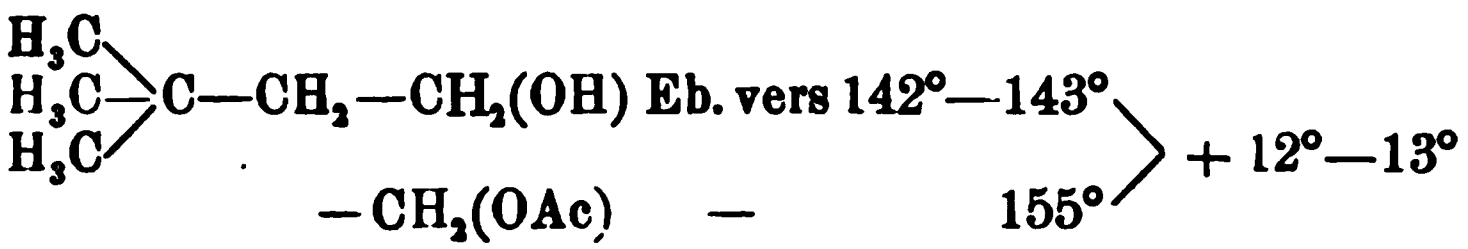
$H_3C—CH_2—CH_2—C(OH)<^{CH_3}_{CH_3}$	Eb.	122°	+ 21°
$—C(OAc)<^{CH_3}_{CH_3}$	—	143°	



Malgré la différence de volatilité, faible d'ailleurs, que l'on observe entre ces alcools eux-mêmes, leurs acétates ont sensiblement les mêmes points d'ébullition. C'est sans doute à leur nature alcoolique et à l'existence d'une ramure immédiatement voisine, plus ou moins complète dans leur noyau carboné C_6, que cette particularité est due.

b) *Alcool primaire.*

Il n'en est pas de même dans l'alcool primaire correspondant, où le composant alcool $H_2C(OH)$ et la ramure sont séparés par un chaînon intercalaire $—CH_2—$



Cet alcool, que l'on doit à M. Delacre [1]), est l'alcool propylique primaire tri-méthylé 1.1.1 ou le tri-méthyl-propanol 1.1.1... C'est le véritable homologue, immédiatement supérieur, du tri-méthyl-éthanol 1.1.1 de Tissier.

---

[1]) Voir Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 1, pp. 7—41, 1906.

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle C-CH_2(OH) \quad \text{Eb. } 113°-114°$$
$$-CH_2(OAc) \quad - \quad 125°$$
$$\Big\rangle\ 11°-12°$$

Les relations de volatilité que l'on trouve entre ces alcools primaires à noyau carboné tri-chotomique et leurs acétates sont du même d'ordre que celles qui existent entre l'alcool normal et son acétate.

$$CH_3-(CH_2)_4-CH_2(OH) \quad \text{Eb. } 157°$$
$$-CH_2(OAc) \quad - \quad 169°$$
$$\Big\rangle\ 12°$$

L'influence du coefficient d'association se montre ici prépondérante.

Cette concordance constitue une nouvelle preuve de la constitution assignée par M. Delacre au remarquable alcool qu'il a déduit du véritable-pseudo-butyl-éthylène $(CH_3)_3-C-CH=CH_2$, éb. 42°.

J'ai été très efficacement aidé dans ces recherches par mon assistant, M. Auguste de Wael. Je tiens à le déclarer et à lui en exprimer tous mes remerciements.

TABLE ALPHABETIQUE DES AUTEURS.

B.

BOESEKEN (J.). Notice sur la tétraméthyl (2. 4. 2′. 4′.) benzophénone 285

BORNWATER (J. Th.). Sur quelques dérivés de l'acide undécylénique 410

—— L'heptylate mercurique 413

D.

DONK (A. D.). Sur la nitration du glycinanhydride 207

—— Sur quelques sels mercuriques 214

E.

ENKLAAR (C. I.). Sur les terpènes aliphatiques et leurs dérivés 157

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.). et FRIEDMANN (H.) L'action de l'acide azotique réel sur la triméthylène-uréine et sur l'hydro-uracil 218

—— —— Sur quelques dérivés de la diamino-acétone (1. 3. diaminopropanone) 223

FRANCHIMONT (A. P. N.), RIJN (W. VAN) et FRIEDMANN (H.) Sur quelques pipéridides 228

FRIEDMANN (H.). Voir: FRANCHIMONT (A. P. N.) et FRIEDMANN (H.)

—— Voir: FRANCHIMONT (A P. N.), RIJN (W. VAN) et FRIEDMANN (H.)

H.

HENRY (LOUIS) Observations au sujet de la volatilité dans divers groupes de composés. 55
—— Sur les composés méthyléniques. 65
Observations diverses à l'occasion de la note de M. Marcel Descudé.
—— Sur la penta-méthyl-éthanol et l'hexaméthyléthane. . . 84
—— Du chlorure d'acétyle et de l'acide chlorhydrique en tant que réactifs différentiels des alcools monoatomiques aliphatiques de divers genres 89
—— Nouvelles synthèses du penta-methyl-éthanol et de l'hexa-méthyl-éthane 106
—— Du brome comme réactif différentiel des alcools aliphatiques, secondaires et tertiaires, isomères 116
—— Sur l'addition de l'acide hypochloreux (HO)Cl aux composés à soudure éthylénique 127
—— Sur diverses synthèses réaliseés à l'aide de composés renfermant le système chlorocarboné $(H_3C)_2 . \underset{|}{C} - C\lessgtr$ . . . 414
Cl
—— Observations au sujet de certains éthers acétiques . . . 438

J.

JAEGER (F. M.). Sur les éthers-sels des acides gras avec les deux phytostérines de la graisse de Calabar et sur les dérivés analogues de la cholestérine, qui possèdent trois phases liquides stables 311

L.

LAAN (F. H. VAN DER) Recherches quantitatives de l'action du brome sur le toluène 1

M.

MOL (D.). Sur les éthers-sels-anhyhrides simples d'acides organiques bibasiques saturés 373
MONTAGNE (P. J.). Sur les transpositions atomiques intramoleculaires (Septième Mémoire). Sur l'influence des substituants du groupe phénylique dans la transformation des benzopinacones en benzopinacolines 253

MONTAGNE (P. J.). Sur les transpositions atomiques intramoleculaires. (Huitième Mémoire). Préparation de la 2. 4. 6. trichlorobenzophénone et des α- et β-naphtylphénylcétones 273
MULDER (A.). Sur le nitrile α-anilido-isobutyrique et quelques-uns de ses dérivés 180

R.

RIJN (W. VAN) Voir: FRANCHIMONT (A. P. N.), RIJN (W. VAN) et FRIEDMANN (H.).

S.

SPRING (W.). Sur les modifications subies par quelques phosphates acides à la suite d'uue compression ou d'une déformation mécanique 188
—— Sur la densité et l'état allotropique de certaines variétés de soufre. Remarques sur la détermination de la densité des corps en poudre fine 347
STORTENBEKER (W.). Sur le polymorphisme du bichromate de rubidium 240
—— Notes sur les sels thalleux 248

V.

VOERMAN (G. L.) Sur les acides monocarboniques du thiophène 293

W.

WEERMAN (R. A.). Sur l'action de l'hypochlorite de potassium sur l'amide cinnamique 203

TABLE ANALYTIQUE DES MATIERES.

A.

Acétates. Acétate de diméthyl-isopropyl-carbinol. $C_8H_{16}O_2$.
—— Acétate de diméthyl-propyl-carbinol normal. $C_8H_{16}O_2$.
—— Acétate de triméthylcarbinol. $C_6H_{12}O_2$.
—— Acétate de penta-méthyl-éthanol. $C_9H_{18}O_2$.
Acétone 1.3.dinitro-uréthane méthylique. $C_7H_{10}O_9N_4$.
Acétone 1.3.di-uréthane méthylique. $C_7H_{12}O_5N_2$.
Acetothiénone (α). C_6H_6OS.
Acide azotique. L'action de l'acide azotique réel sur la triméthylène-uréine et sur l'hydro-uracil. A. P. N. Franchimont et H. Friedmann. 218—222.
Acide benzoïque. $C_7H_6O_2$,
—— **p-chlorobenzoïque.** $C_7H_5O_2Cl$.
Acide chlorhydrique réactif différentiel des alcools monoatomiques aliphatiques de divers genres. Louis Henry. 102—105.
Acides chlorobromopropioniques. α- et β- $C_3H_4O_2ClBr$.
Acide cinnamique. $C_9H_8O_2$. Sur l'action de l'hypochlorite de potassium sur l'amide cinnamique. R. A. Weerman. 203—206.
Acide 2.4.dinitranilido-isobutyrique. $C_{10}H_{11}O_6N_3$. A. Mulder. 186. Amide. 185.
Acide glutarique. $C_5H_8O_4$.
Acide heptylique. $C_7H_{14}O_2$. L'heptylate mercurique, J. Th. Bornwater. 413.
Acide hypochloreux. Sur l'addition de l'acide hypochloreux aux composés à soudure éthylénique. Louis Henry. 127—156.
Acides monocarboniques. Sur les acides monocarboniques du thiophène. G. L. Voerman. 293—310. Voir: $C_5H_4O_2S$.

Acide mésoxalique. Éther diaethylique de l' —. Voir: $C_3H_4O_6$.
Acide nitraminopropionique (β). $C_3H_6O_4N_2$.
Acides organiques. Sur quelques sels mercuriques d'acides organiques. A. D. Donk. 214—217.
Acide phénylnitrosamido-isobutyrique. $C_{10}H_{12}O_3N_2$. Amide de l' —. A. Mulder. 184.
Acide succinique. $C_4H_6O_4$.
Acide undécylénique. $C_{11}H_{20}O_2$. Sur quelques dérivés de l'acide undécylénique. J. Th. Bornwater. 409—412. Éther méthylique et éthylique, amide, méthylamide, diméthylamide. Voir: $C_{11}H_{20}O_2$.
Acide xylylique (m). $C_8H_6O_4$.
Alcools. Volatilité comparée des alcools aliphatiques monoatomiques de divers genres et de leurs acétates. Louis Henry. 450—458.
Aldehyde chloro-isobutyrique. C_4H_7OCl.
Aluminium-mercure (le couple) comme transporteur dans la bromuration du toluène. F. H. van der Laan. 46.
Amide cinnamique. Voir: $C_9H_8O_2$. *Acide cinnamique.*
Anhydrides. Sur les éthers-sels-anhydrides simples d'acides organiques bibasiques saturés. D. Mol. 373—408.
[Introduction. 373. Préparation et propriétés de quelques chlorures, de quelques sels mixtes et de quelques anhydrides 377; anhydride oxaléthylique 384, anhydride malonéthylique 392, anhydride succinéthylique 394, anhydride glutaréthylique 398; remarques à l'égard des points de fusion des anhydrides et des éthers-sels 401; discussion de l'action de l'ammoniaque, de l'eau et la chaleur sur ces corps aux fonctions d'anhydride et d'éther-sel 402.]
Anhydride glutaréthylique. $C_{14}H_{22}O_7$.
Anhydride malonéthylique. $C_{10}H_{14}O_7$.
Anhydride oxaléthylique. $C_8H_{10}O_7$.
Anhydride succinéthylique. $C_{12}H_{18}O_7$.
Anhydride succinique. $C_4H_4O_3$.
Azotate d'argent. Emploi de l'azotate d'argent pour doser le bromure de benzyle. F. H. van der Laan. 19.

B.

Benzophénone. Notice sur la Tetraméthyl·2.4.2′4′·benzophénone. J. Boeseken, 285—292.
Benzopinacone. $C_{26}H_{22}O_2$.

Benzopinacoline. $C_{26}H_{20}O$.

Bichromate de rubidium. Sur le polymorphisme du bichromate de rubidium. W. Stortenbeker. 240—247.

Brome. Du brome comme réactif différentiel des alcools aliphatiques, secondaires et tertiaires, isomères. Louis Henry. 116—126.

Bromotoluène o. et p. C_7H_7Br.

Bromure d'aluminium comme transporteur dans la bromuration du toluène. F. H. van der Laan. 43.

Bromure d'antimoine comme transporteur dans la bromuration du toluéne F. H. van der Laan. 39.

Bromure de benzyle. C_7H_7Br.

C.

Chlorhydrine amylénique secondaire. $C_5H_{11}OCl$.

Chlorobenzhydrol. $C_{13}H_{11}OCl$.

Chlorobenzophénone. $C_{13}H_9OCl$.

Chlorocarboné (système). Sur divers synthéses réalisés á l'aide de composés renfermant le système chlorocarboné $(H_3C)_2 . C—C\lessdot$. Louis Henry. 414—438.

Chlorodiphénylméthane. $C_{13}H_{11}Cl$.

Chlorotriphénylméthane. $C_{19}H_{15}Cl$.

Chlorure d'acétyle. Réactif différentiel des alcools mono-atomiques aliphatiques de divers genres. Louis Henry. 89—102.

Chlorure oxaléthylique. Voir: *Acide oxaléthylique* $C_4H_6O_4$.

Chlorure succinéthylique. Voir: *Acide succinéthylique* $C_6H_{10}O_4$.

Cholestérine. $C_{27}H_{46}O$. Sur les éthers-sels des acides gras avec les deux phytostérines de la graisse de Calabar et sur les dérivés analogues de la cholestérine, qui possèdent trois phases liquides stables. F. M. Jaeger. 311——356. Voir aussi: *Phytostérine.*

Coëfficient d'association. Louis Henry, 450.

Composés mono-méthyléniques. Louis Henry. 76—81.

Composés poly-méthyléniques. Louis Henry. 76—81.

D.

Densité. Sur la densité et l'état allotropique de certaines variétés de soufre. Remarques sur la détermination de la densité des corps en poudre fine. W. Spring. 357—372.

Dérivés éthylidéniques. Louis Henry. 81—83.

1 . 3 Diacetamino-acétone. $C_7H_{12}O_3N_2$.

Diamino-acétone. $C_3H_4ON_2$. Sur quelques dérivés de la diamino-acétone (1 . 3 . diaminopropanone). A. P. N. Franchimont et H. Friedmann. 223—227.

Dichlorobenzophénone. $C_{13}H_8OCl_2$.

Dichlorobenzopinacone. $C_{26}H_{20}O_2Cl_2$.

Dichlorotriphénylméthane. $C_{19}H_{14}Cl_2$.

Dihydrocholestérine. $C_{27}H_{48}O$.

Dihydromyrcène. $C_{10}H_{18}$ Voir: *dihydro-ocimène.*

Dihydro-ocimène. $C_{10}H_{18}$. Identité avec le dihydromyrcène. C. J. Enklaar. 166—167. Voir en outre: $C_{10}H_{18}$.

Dimethylaniline. Séparation du bromure de benzyle des o. et p.bromotoluènes au moyen de la diméthylaniline. F. H. van der Laan. 26.

Diméthylisopropylcarbinol. $C_6H_{14}O$.

Dinitrobenzopipéridides. $C_{12}H_{13}O_5N_3$.

Dinitrotriméthylène-uréine. $C_4H_6O_5N_4$.

Distillation. Sur la distillation sous pression réduite (avec figure). D. Mol. 404—408. Appendice. au travail de l'auteur sur les Éthers-sels-anhydrides.

E.

Éthane. Énumération des hydrocarbures dérivant de l'éthane par méthylation. Louis Henry. 87—88.

Éther. Sur les éthers-sels-anhydrides simples des acides organiques bibasiques saturés. D. Mol. 373—408. Voir aussi: *Anhydrides.*

Éthers acétiques. Observations au sujet de certains éthers acétiques. Louis Henry. 438—462.

A. Éthers d'alcools tertiaires. 438—449.

B. Éthers acétiques de divers genres. 449—450

C. Volatilité comparée des alcools aliphatiques monoatomiques de divers genres et de leurs acétates. 450—458.

D. Alcool éthylique. Méthylation dans CH_3 et — CH_2OH. 458—460.

E. Alcools et acétates d'ordre divers ramifiés. 460—462.

Éther chloro-isobutyrique. $C_6H_{11}O_2Cl$.

G.

Glycinanhydride. $C_4H_6O_2N_2$. Sur la nitration du glycinanhydride. A. D. Donk. 207—213.

H.

Hexaméthyléthane (Sur l'). C_8H_{18}. Louis Henry. 84—88. Nouvelles synthèses. Le même 111—115.

Hydro-uracil. $C_4H_6O_2N_2$.

Hypochlorite de potassium. Sur l'action de l'hypochlorite de potassium sur l'amide cinnamique. R. A. Weerman. 203—206.

L.

Lumière. Son influence sur la bromuration du toluène. F. H. van der Laan. 49.

M.

Méthylal. Sur le méthylal bichloré symétrique et l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans le méthylal. Louis Henry. 65—76. Voir aussi $C_3H_6O_2Cl_2$.

Malonpipéridide. $C_{13}H_{22}O_2N_2$.

Myrcène. $C_{10}H_{16}$. Constitution, son isomérie de structure avec l'ocimène. C. J. Enklaar. 157—179.

Myrcénol. $C_{10}H_{18}O$. Préparation, l'uréthane de myrcénol. C. J. Enklaar. 169.

N.

Naphtylphénylcétone. $C_{17}H_{12}O$.

Nitrile α-anilido-isobutyrique. $C_{10}H_{12}N_2$. Sur le — et quelques-uns de ses dérivés. A. Mulder. 180—187.

Nitrile. α-2 . 4 . dinitro-anilido-isobutyrique $C_{10}H_{10}O_4N_4$.

Nitrobenzopipéridide. $C_{12}H_{14}O_3N_2$.

Nitrohydro-uracil. $C_4H_5O_4N_3$.

Nitraminopropionamide. (β) $C_3H_7O_3N_3$.

O.

Ocimène. $C_{10}H_{16}$. Terpène aliphatique de l'essence de Ocimum Basilicum (selasih besar). C. J. Enklaar. 157—179. Voir: $C_{10}H_{16}$.

Ociménol. $C_{10}H_{18}O$. Préparation, uréthane de l'ociménol. C. J. Enklaar. 169.

Orthonitrobenzopipéridide. $C_{12}H_{14}O_3N_2$.

Orthotoluïdine. C_7H_9N.

Oxalate de l'o. toluïdine $(C_7H_9N)_2\ C_2O_4H_2$. Voir: $C_2H_2O_4$.

Oxamate d'éthyle. Voir: *acide oxamique* $C_2O_3H_3N$.
Oxyde d'isobutyle bichloré 1.2 aldéhydique. $C_8H_{16}OCl_2$.
Oxyde de méthyle bichloré symétrique. $C_2H_4OCl_2$ Louis Henry. 66—76.
Oxyde de tétraméthyléthylène. $C_6H_{12}O$.

P.

Paranitrobenzopipéridide. $C_{12}H_{14}O_3N_2$.
Paratoluïdine. $C_7H_{97}N$.
Penta-méthyl-éthanol. $C_7H_{16}O$. Louis Henry. Sur le penta-méthyl-éthanol. 84—88. Nouvelles synthèses. Le même. 106—110.
Phényltolyl-pinacone. $C_{28}H_{26}O_2$.
Phosphates. Rétrogradation des —. W. Spring. 194—198.
Phospates acides. Sur les modifications subies par quelques phosphates acides à la suite d'une compression ou d'une déformation mécanique. W. Spring. 188—202.
Phosphate primaire de calcium. W. Spring. Préparation du sel $Ca(HPO_4)_2 . H_2O$, 191; décomposition par la compression, 191—193; par le sulfate de calcium $CaSO_4\,2\,H_2O$, 193—198; rétogradation ibid.
Phosphate primaire de lithium. LiH_2PO_4. Décomposition par la compression. W. Spring. 200.
Phosphate primaire de sodium. $NaH_2PO_4 . H_2O$ flue par compression et sous l'influence de sulfate de sodium. W. Spring. 199.
Phosphate secondaire de calcium. $CaHPO_4 . 3\,H_2O$. Ne retrogade pas par compression. W. Spring. 193.
Phosphore. Sur le point de solidification et la densité du phosphore blanc. J. Boeseken. 289—292.
—— Comme transporteur dans la bromuration du toluène. F. H. van der Laan. 47.
Phytostérine (α et β). Sur les éthers-sels avec des acides gras avec les deux phytostérines de la graisse de Calabar et sur les dérivés analogues de la cholestérine qui possèdent trois phases liquides. F. M. Jaeger. 311—356.

α-phytostérine représente $90^0/_0$ du poids de la phytostérine naturelle, F. de l'α-phytostérine pure et mélangée d'un peu de β-phytostérine. 326. Séparation et préparation des deux phytostérines. Préparation des éthers-sels. 327. Nouvelle détermination des deux courbes de fusion binaires des acétates α- et β-phytostérine avec l'acétate de la cholestérine. 328. La détermination

des falsifications par le point de fusion selon **M. Bömer** est douteuse chaque fois que la falsification surpasse environ $50^0/_0$ de phytostérine. 328—330. Description des différents éthers-sels et de leurs phénomènes de fusion. 327, 330—344. Pouvoir rotatoire, 348—353.

β. Phytostérine = Stigmastérine.

Pipéridides. Sur quelques pipéridides. A. P. N. Franchimont, W. van Rijn et H. Friedmann. 228—239.

S.

Sodium. Action du sodium sur un mélange de o. et p. bromotoluol et de bromure de benzyle. F. H. van der Laan. 23.

Soufre. Sur la densité et l'état allotropique de certaines variétés de soufre. W. Spring. 357—372.

—— Hydrate de soufre. W. Spring. 357.

[Préparation du soufre amorphe par deux voies. 358. Détermination de la densité. 359—366. Détermination de la chaleur spécifique. 367. Le soufre extrait de polysulfures alcalins est identique à celui que fournit l'acide sulfhydrique et non hydraté; se transforme en soufre rhombiqne. 371—372.]

Stigmastérine. Voir: *Phytostérine.*

Succinamate d'éthyle. Voir: *Acide succinamique* $C_4H_7O_3N$.

Succinpipéridide. $C_{14}H_{21}O_2N_2$.

Sulfate de calcium. $CaSO_4 . 2H_2O$. Son influence sur la rétrogradation du phosphate primaire de calcium. W. Spring. 193—196.

Sulfate de lithium. Li_2SO_4. Décompose le phosphate de lithium Li_3PO_4. W. Spring. 201.

Sulfate de sodium. $Na_2SO_4 . 10H_2O$ fait fluer le phosphate de calcium primaire. W. Spring, 198; de même le phosphate primaire de sodium. 199.

Synthèses. Sur divers synthèses réalisées à l'aide de composés renfermant le système chlorocarboné $(H_3C)_2—\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}—C\lessdot$. Louis Henry. 414—438.

A. Aldehyde chloro-isobutyrique $(CH_3)_2\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}—CH:O$. 415.

B. Chlorhydrine amylènique secondaire $(CH_3)_2\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}H(OH)CH_3$. 430.

C. Éther chloro-isobutyrique $(CH_3)_2\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}—CO(OC_2H_5)$. 433.

T.

Terpènes. Sur les terpènes aliphatiques et leurs dérivés. C. J. Enklaar. 157—179.

Tétrabromure de dihydromyrcène. $C_{10}H_{18}Br_4$. C. J. Enklaar. 167.

Tétrabromure de dihydro-ocimène. $C_{10}H_{18}Br_4$. C. J. Enklaar. 167.

Tétraméthylbenzophenone. Notice sur la tétraméthyl (2.4.2'.4) benzophénone. J. Boeseken. 285—292.

Thallium. Notes sur les sels thalleux. W. Stortenbeker. 248—252.

Dimorphisme de l'hydrosulfate $TlHSO_4$. 248.

Préparation du dithionate $Tl_2S_2O_6$. 249.

Séparation des sels thalleux d'un mélange. 251.

Thiophène. Sur les acides monocarboniques du thiophène. G. L. Voerman. 293—310.

Toluène. C_7H_8. Recherches quantitatives de l'action du brome sur le toluène. F. H. van der Laan. 1—54.

Transpositions atomiques intramoléculaires. Sur les transpositions atomiques intramoléculaires (VIIe Mémoire). Influence des substituants du groupe phénylique dans la transformation des benzopinacones en benzopinacolines. P. J. Montagne. 253—272.

—— Sur les transpositions atomiques intramoléculaires. (VIIIe Mémoire). Préparation de la 2.4.6. trichlorobenzophénone et des α- et β-naphtylphénylcétones. P. J. Montagne. 373—284.

Triméthylène-dinitramine. $C_3H_8O_4N_2$.

Triméthylène-uréine. $C_4H_8ON_2$ L'action de l'acide azotique réel sur la triméthylène-uréine et sur l'hydro-uracil. A. P. N. Franchimont et H. Friedmann. 218—222.

Triphénylméthane. $C_{19}H_{16}$.

V.

Volatilité. Volatilité comparée des alcools aliphatiques monoatomiques de divers genres et de leurs acétates. Louis Henry. 453—462.

—— Observations au sujet de la volatilité dans divers groupes de composés. Louis Henry. 55—64.

TABLE DES FORMULES DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

On trouve sous la formule d'un acide ses dérivés, obtenus par changement dans le groupe carboxyle, tels que ses sels, l'éther méthylique, l'éther éthylique, le chlorure, l'amide, la méthylamide etc., et de même sous celle d'une aldéhyde sa phénylhydrazone etc.

Groupe C_1.

1. II.

CH_2O. Oxyde de méthylène, méthanal. ***Louis Henry***, 76, 77.

CH_2Cl_2. Chlorure de méthylène. ***Louis Henry***, 77.

Groupe C_2.

2. I.

C_2H_3. Dérivés éthylidéniques C_2H_3. ***Louis Henry***. Sont des composés méthyléniques mono-méthylés $H_3C—CH=$, 81.

2. II.

$C_2H_2O_4$. Acide Oxalique. ***F. H. van der Laan***. **Emploi de l'oxalate de l'ortho-toluïdine pour la purification de cette base, 12. *J. C. Enklaar*, Produit d'oxydation de l'ocimène par le permanganate, 163. *D. Mol.* Oxalate d'éthyle et d'ammonium, 390.**

$C_2H_4O_2$. Acide acétique. *J. C. Enklaar.* Produit d'oxydation de l'ocimène par le permanganate, 163.

Sel double d'acétate mercurique et de chlorure mercurique ($C_4H_6O_4Cl_2Hg_2$). *A. Donk*, 216.

Chlorure d'acétyle. *Louis Henry.* Réactif sur les alcools monoatomiques aliphatiques de divers genres, 89—106.

Acétate de méthyle. *Louis Henry.* Chloruration, 71.

$C_2H_4O_3$. Acide glycolique. *A. Donk.* Glycolate mercurique ($C_4H_6O_6Hg$) 215. Diglycolate mercurique ($C_4H_4O_5Hg$) 215. Sel double de glycolate mercurique et de chlorure mercurique, 215.

C_2H_6O. Oxyde de méthyle. *Louis Henry.* Chloruration. Discussion des résultats de *M. de Sonay*, 66.

2. III.

$C_2H_3O_3N$. Acide oxamique. *D. Mol.* Oxamate d'éthyle, 390.

$C_2H_4OCl_2$. Oxyde de méthyle bichloré symétrique. *Louis Henry.* (Rectification de l'interprétation de *M. de Sonay*, à cause des résultats obtenus par *M. Descudé*, 66—68.)

Groupe C_3.

3. I.

C_3H_6. Propylène. *Louis Henry.* Addition de HOCl. Discussion des résultats obtenus par *M. Markowniboff*, par l'auteur et par *M. Michael*, 130—140.

3. II.

$C_3H_4O_4$. Acide malonique. *J. C. Enklaar.* Produit d'oxydation de l'ociméne par le permanganate, 164—171.

$C_3H_4O_6$. Acide mésoxalique. *D. Mol.* Éther diéthylique; produit le décomposition de l'anhydride oxaléthylique, 390.

C_3H_6O. Acétone. *J. C. Enklaar.* Produit d'oxydation de l'ocimène par le permanganate, 163.

$C_3H_6O_2$. Acide propionique. *A. Donk*. Sel double de propionate mercurique et de chlorure mercurique ($C_{10}H_6O_4Cl_2Hg_2$), 217. Chlorure de propionyle. *Louis Henry*. Chloruration, 71.

$C_3H_6O_4$. Méthylal. *Louis Henry*. L'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans le —, 63—76.

3. III.

C_3H_5OCl. Acétone monochloré. *Louis Henry*, 137.

$C_3H_5O_2Cl$. Acide α-chloropropionique. *Louis Henry*. 137.

Chloroacétate de méthylène. *Louis Henry*. Formation par la chloruration de l'acétate de méthyle. Propriétés, 71. Décomposition par l'eau. Formation par la réaction du chlorure d'acétyle sur le méthanal, 73.

$C_3H_5N.ClBr$. Chlorobromonitrines de glycerine. *Louis Henry*. Résumé du travail de *M. Massalski*, 153.

$C_3H_6O_4N_2$ Acide β-nitramin'opropionique *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation 221. Sel argentique, 222. Sel de barium $C_3H_4O_4N_2Ba . H_2O$, 221.

$C_3H_6O_2Cl_2$. Méthylal bichloré symétrique $CH_2(OCH_2Cl)_2$ *Louis Henry*. Sur le méthylal bichloré symétrique et l'ordre de substitution de l'hydrogène dans le méthylal, 65—76. Préparation par *M. Deseudé*. Propriétés, 78. Se forme en petite quantité par la réaction de PCl_3 sur $(H_2C—O)n$. Le produit de *M. Sonay* n'est pas le méthylal bichloré symétrique mais le dérivé bichlorométhylénique $Cl_2C(OCH_3)_2$. 73.

Dichlorocarbonate de méthyle $Cl_2C<^{OCH_3}_{OCH_3}$. *Louis Henry*. Obtenu par la chloruration du méthylal par *M. Sonay*. Propriétés, 67, 73, 74.

$C_3H_7O_3N_3$. β-Nitraminopropionamide. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 220.

C_3H_7OCl. Chlorhydrine propylénique. $C_3H_6 + (HO)Cl$. Chlorhydrine isopropylique $CH_3 . CHOH . CH_2Cl$. Chlorhydrine propylique $CH_3 . CHCl . CH_2OH$ *Louis Henry*, 138—140.

$C_3H_7O_2Cl$. Méthylalmonochloré. *Louis Henry*, 76.

$C_3H_8ON_2$. Diaminoacétone (1 . 3 . diaminopropanone). *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Son chlorhydrate, 223. L'action du chloroformiate méthylique, 224—225.

$C_3H_8O_4N_2$. Triméthyléne-dinitramine. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*, 219.

3. IV.

$C_3H_4O_2BrCl$. Acides chloro-bromo-propioniques α et β. *Louis Henry*, 151—156. Éther éthylique de l'acide, 156.

C_3H_6OBrCl. Chlorobromhydrines glycériques. *Louis Henry*. Préparation, propriétés, oxydation 151—154. (Analyse du travail de *M. Massalski*).

Groupe C_4.

4. I.

C_4H_8. Isobutylène. *Louis Henry*. Addition de (HO)Cl. Historique, 142. Discussion des résultats de *M. Butlerow*, de celle de l'auteur et de *M. Michael*, 142—151.

4. II.

$C_4H_4O_3$. Anhydride succinique. *D. Mol.* Préparation, 380.

$C_4H_6O_4$. Acide succinique. *J. C. Enklaar*. Produit d'oxydation du myrcène par le permanganate, 171. *D. Mol.* Préparation du succinate d'éthyle et de sodium, 378.

Acide oxaléthylique. *D. Mol.* Préparation de chlorure oxaléthylique, 381—384.

$C_4H_8O_2$. Acide isobutyrique. *Louis Henry*. Chloruration du chlorure isobutyrique, 70.

Éther chloro-isobutyrique. Le même. Discussion de la réaction du méthyle bromure de magnésium avec l'éther chloro-isobutyrique, 434.

4. III.

$C_4H_5O_4N_3$. Mononitroglycinanhydride. *A. D. Donk*, Produit de nitration du glycinanhydride, 210.

$C_4H_5O_4N_3$. Nitrohydro-uracil. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann.* Préparation, décomposition par l'eau bouillante, 220.

$C_4H_6O_2N_2$. Glycinanhydride. *A. D. Donk.* Préparation, 207; nitration, 208—213.

Hydro-uracil. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann.* Transformation par l'acide azotique réel, 219.

Acétone-uréine. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann.* Tentatives infructueuses pour le préparer, 223.

$C_4H_6O_5N_4$. Dinitrotriméthylène-uréine. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann.* Préparation, 219.

C_4H_7ON. Nitrile oxy-isobutyrique. *Louis Henry.* Réaction du brome sur ce nitrile, 125.

$C_4H_7O_3N$. Acide succinamique. *D. Mol.* Succinamate d'éthyle, 396.

$C_4H_7O_5N_3$. Acide nitramino-acétylaminoacétique. *A. D. Donk.* Préparation, 211, 212.

$C_4H_8ON_2$. Triméthylène-uréine. *A. P. N. Franchimont* *H. Friedmann.* Préparation, 218. Transformation par l'acide azotique réel, 218.

$C_4H_8O_3N_3$. Glycylglycine. *A. D. Donk.* Nitrate de glycylglycine, 211.

4. III.

C_4H_7OCl. Aldéhyde chloro-isobutyrique. *Louis Henry.* Réagit avec le CH_3MgBr en formant le diméthylisopropylcarbinol, 416.

$C_4H_8O_3Cl_2$. Oxychlorure tétraméthylénique. *Louis Henry.* Préparation par *M. Descudé.* Propriétés, 78; est à comparer au jaune minéral, 79.

4. IV.

$C_4H_6O_2ClBr$. Ether méthylique de l'acide chlorobromopropionique. *Louis Henry*, 156.

Groupe C_5.

5. I.

C_5H_{10}. Amylène. *Louis Henry.* Les produits d'addition de HOCl à l'amylène (l'isopropyl-éthylène), 140—142.

5. II.

$C_5H_6O_3$. Anhydride glutarique. *D. Mol.* Préparation, 381.

$C_5H_8O_4$. Acide glutarique. *D. Mol.* Préparation du glutarate d'éthyle et de sodium, 379.

$C_5H_{10}O$. Oxyde de triméthyléthylène. *Louis Henry.* Réaction avec le méthyl-bromure de magnésium, 420, 432.

$C_5H_{12}O$. Triméthyléthanol. *Louis Henry.* Résultats obtenus par *M. Tissier* par l'action du chlorure d'acétyle, 92—93.

C_5H_6S. β-Thiotolène. *G. L. Voerman.* Oxydation, 227. Chloruration, 297.

5. III.

C_5H_9ON. Nitrile méthyl-éthylacétonique *Louis Henry.* Action du brome, 126.

$C_5H_{11}OCl$. Chlorhydrine amylénique secondaire (chloro 3, méthyl 3, butanol 2). *Louis Henry.* Réaction avec le méthyl-bromure de magnésium, 430.

$C_5H_4O_2S$. Acide α-Thiophènecarbonique. *G. L. Voerman.* Historique, 293. Préparation, 295—296, Propriétés, 296—297. *F. M. Jaeger.* Examen cristallographique, 303.

Acide β-Thiophènecarbonique. *G. L. Voerman.* Préparation, 297. Propriétés, 291—300. Détermination des courbes de solidification de mélanges des deux acides α et β, 300—302. Conductibilité électrique des mélanges, 305—309. Discussion des résultats, 309—310. *F. M. Jaeger.* Examen cristallographique de l'acide β et de mélanges des acides α et β, 304—305.

$C_5H_4OCl_2S$. Aldéhyde de l'acide β-thiophènecarbonique. *G. L. Voerman.* Préparation, 298. Oxydation, 299.

Groupe C_6.

6. I.

C_6H_5. Phényle. Est lié par le même atome de carbone avant et après la transformation des amides selon Hofmann. *R. A. Weerman*, 205.

C_6H_{12}. Tétraméthyl-éthylène. *Louis Henry*. Obtenu par la réaction de CH_3COCl sur le diméthyl-isopropylcarbinol. 418.

C_6H_{14}. Méthyl-pseudobutyl-éthylène. *Louis Henry*. Préparation, 445. Propriétés, 446.

6. II.

$C_6H_3Cl_3$. 2.4.6. Trichlorobenzène. *P. J. Montagne*, 274.

$C_6H_{10}O_4$. Acide succinéthylique. *D. Mol.* Préparation du chlorure succinéthylique, 384.

$C_6H_{12}O$. Pinacoline. *Louis Henry*. Synthèse du pentaméthyléthanol à l'aide de la pinacoline et du $CH_3 . MgBr$, 106. Sa nature acétonique, 107.

Oxyde de tétraméthyléthylène. *Louis Henry*. Réaction avec le méthyl-bromure de magnésium, 437.

$C_6H_{12}O_2$. Acétate du triméthyl-carbinol. *Louis Henry*. Préparation, propriétés, 444.

$C_6H_{12}Br_2$. Bibromure de tétraméthyléthylène. *Louis Henry*, 120.

$C_6H_{13}Cl$. Chloro 2.diméthyl 2.3.butane. *Louis Henry*, 418.

$C_6H_{14}O$. Diméthylisopropylcarbinol. *Louis Henry*. Obtenu par la réaction de l'aldéhyde chloro-isobutyrique avec CH_3MgBr, 417. Éther chlorhydrique, 417. Explication de la réaction, 419. Obtenu aussi avec l'oxyde de triméthyl-éthylène, 420.

$C_6H_{14}O$. Alcool pinacolique. *Louis Henry*. Sa préparation par la réaction de $CH_3 . CHO$ sur $(CH_3)_3CBr$. Résultats de *M. Delacre*, 86 (Note). Fournit son acétate avec le chlorure d'acétyle, 93.

Méthyl-diéthylcarbinol. *Louis Henry*. Se transforme en éther chlorhydrique par l'action du chlorure d'acétyle, 94.

Diméthylpropylcarbinol. *Louis Henry*. Se transforme en éther chlorhydrique par l'action du chlorure d'acétyle, 94.

$C_6H_{14}O$. Alcool pinacolique. *Louis Henry*. Action du brome, 121.

Diméthyl-isopropylcarbinol. *Louis Henry.* Action du brome, 120.

6. III.

C_6H_6OS. α-Acétothiénone. *G. L. Voerman.* Préparation, oxydation par le permanganate de potassium et par le peroxyde d'hydrogène, 296.

$C_6H_{11}ON$. Nitrile méthyl-isopropylique. *Louis Henry.* Action du brome, 126.

$C_6H_{11}O_2Cl$. Chloroisobutyrate d'éthyle. *Louis Henry.* Fournit avec $H_3C.Mg.Br$ l'hydrate du penta-méthyl-éthanol, 84, 85.

$C_6H_{11}O_2Br$. Bromo-isobutyrate d'éthyle. *Louis Henry.* Ne réagit pas comme le chloro-isobutyrate avec $H_3C.MgBr$, 109.

$C_6H_{13}O_2N_3$. Amide de l'acide phénylnitrosamidobutyrique. *A. Mulder.* Préparation, propriétés, 184—185.

$C_6H_{13}OCl$. Mono-chlorhydrine de pinacone ou hydroxychlorure du tétra-méthyl-éthylène. *Louis Henry.* Essai infructueux de préparation, 84.

Groupe C_7.

7. I.

C_7H_8. Toluène. *F. H. van der Laan.* Purification, 6. Bromuration. Historique, 2; propres expériments, 33—51.

7. II.

$C_7H_6O_2$. Acide benzoïque. *P. J. Montagne.* Produit de dédoublement d'une dichlorobenzopinacoline, 267.

C_7H_7Br. o.Bromotoluène. *F. H. van der Laan.* Préparation, 11. Propriétés physiques, 17. Méthode pour le dosage de l'o. et du p.bromotoluène et du bromure de benzyle dans leurs mélanges, 18—30. Courbe, indiquant les p. d. F. des mélanges d'o. et de p.bromotoluène, 29.

p.Bromotoluène. *F. H. van der Laan.* Préparation, 9. Propriétés physiques, 17. Dosage: voir o.bromotoluène.

Bromure de benzyle. *F. H. van der Laan.* Préparation, 15. Propriétés physiques, 17. Séparа-

tion du bromure de benzyle de l'o. et du p.bromotoluène à l'aide de la diméthylaniline, 26. Dosage, 19.

C_7H_9N. o.Toluidine. *F. H. van der Laan*. Purification par l'oxalate, 12.

p.Toluidine. *F. H. van der Laan*. Purification, 12.

$C_7H_{14}O_2$. Acide heptylique. *J. Th. Bornwater*. L'heptylate mercurique, 413.

$C_7H_{15}Cl$. Chlorure d'éthyle-pentaméthylé. *Louis Henry*. Préparation, 112.

$C_7H_{15}Cl$. Chlorure de pentaméthyléthanol. *Louis Henry*, 93, 104.

$C_7H_{15}Br$. Bromure d'éthyle-pentaméthylé. *Louis Henry*. Fournit du hexaméthyléthane en réagissant sur le méthylbromure de magnésium, 87. Préparation, propriétés, 112.

$C_7H_{16}O$. Diméthyl-butylcarbinol. *Louis Henry*. Action du brome, 123.

Isopropyl-propyl-carbinol. *Louis Henry*. Action du brome, 123.

Pentaméthyléthanol. *Louis Henry*. Formation par la réaction de H_3CMgBr sur l'éther chloroisobutyrique, 71. (Note). Formation par la réaction de $(CH_3)_3.C—CO—CH_3$ sur CH_3MgBr, par celle de $(CH_3)_2CO$ sur $(CH_3)_3C.MgCl$, 108. Analogie avec la potasse caustique, 110. Se transforme intrégalement en chlorure sous l'action du chlorure acétique, 93. De même par l'action de l'acide chorhydrique, 102. Produit de la réaction du méthyl-bromure de magnésium avec l'oxyde de tétraméthyl-éthylène, 437.

7. III.

$C_7H_3O_2Cl_3$. Acide 2.4.6.trichlorobenzoïque. *P. J. Montagne*. Chlorure. Préparation, 276. Amide. Examen cristallographique, 277. *F. M. Jaeger*.

$C_7H_5O_2Cl$. Acide p.chlorobenzoïque. *P. J. Montagne*. Produit de dédoublement d'une dichlorobenzopinacoline, 268.

$C_7H_{10}O_9N_4$. Acétone 1.3.dinitro uréthane méthylique. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 226.

$C_7H_{12}O_3N_2$. 1.3.Diacétamino-acétone. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 226.

$C_7H_{12}O_5N_2$. Acétone 1.3.diuréthane méthylique. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Forme toujours le produit de l'action du chloroformiate méthylique sur le chorhydrate de diaminoacétone 224. Propriétés, action de HCl et de l'acide azotique réel, 225—226.

Groupe C_8.

8. I.

C_8H_{18}. Hexaméthyléthane. *Louis Henry*. Produit accessoire de la préparation de l'alcool pinacolique, 86. Propriétés 87. Synthèse de l'hexaméthyl-éthane par la bromhydrine du pentaméthyléthanol et le méthylbromure de magnésium, 111. Analogie entre l'hexaméthyléthane et l'éthane perchloré, 113—115.

8. II.

$C_8H_6O_4$. Acide m.xylylique. *J. Boeseken*. Préparation au moyen du 2.4.diméthylacétophénone, 286.

$C_8H_{10}O_7$. Anhydride oxaléthylique. *D. Mol*. Préparation de l'anhydride oxaléthylique, 314—388. Propriétés, 388. Décomposition par le gaz ammoniac, 389, par la chaleur 390.

$C_8H_{16}O_2$. Acétate de diméthyl-propyl-carbinol normal. *Louis Henry*. Préparation, 442. Propriétés, 443.

Acétate de diméthyl-isopropyl-carbinol. *Louis Henry*. Préparation, propriétés, 440.

8. III.

$C_8H_{16}OCl_2$ Oxyde d'isobutyle bichloré 1.2.aldéhydique. *Louis Henry*. Réaction avec le méthylbromure de magnésium, 421.

Groupe C_9.

9. II.

$C_9H_8O_2$. Acide cinnamique. Action de l'hypochlorite de potassium sur l'amide cinnamique. *R. A. Weerman*, 203—206.

$C_9H_{13}N$. Isopropylanilide. Se forme par la réduction du nitrile α-anilido-isobutyrique. *A. Mulder*, 182.

$C_9H_{18}O_2$ Acétate de penta-méthyl-éthanol. *Louis Henry*. Préparation, propriétés, 447.

9. III.

$C_9H_{16}O_5N_2$. Carbéthoxylglycylglycine éthylique. *A. D. Donk*, 212.

$C_9H_{19}OCl$. Dérivé isobutylique de la chlorhydrine amylénique.

Louis Henry. Produit principal de la réaction de méthyle-bromure de magnésium sur l'oxyde d'isobutyle bichloré en excès 421; discussion de la réaction, 422.

Groupe C_{10}.

10. I.

$C_{10}H_{16}$. Ocimène. *C. J. Enklaar*, 157—179. Historique 157—160. Préparation de l'ocimène de l'essence de Ocinum Basilicum 161. Propriétés physiques et analyse, 162. Oxydation par le permanganate en solutions aqueuse et acétonique, 163. Hydrogénation, 164. Possède le même squelette carboné que le myrcène 170. Isomération par l'action de la chaleur 171—174. Constitution de l'ocimène, 171. Formule stéréochimique, 179.

Allo-ocimène. *G. J. Enklaar*, 171—179. Produit d'isomération de l'ocimène sous l'influence de la chaleur, 171—174. Propriétés, 174—175. Fait renaitre de l'ocimène sous l'influence de l'acide sulfurique dilué. Discussion de la formule; l'allo-ocimène est stéréoisomère de l'ocimène, 175—179.

Myrcène. *C J. Enklaar*, 157—179. Historique 159. Propriétés, 166. Dérive du diméthyl 2 . 6 octane. Formule à accepter pour le myrcène, 170, 171, 176.

$C_{10}H_{18}$ Dihydro-ocimène. *C J. Enklaar*, 164—167. Préparation et propriétés 164—167. Identité avec le dihydromyrcène, 167. Tétrabromure, 167—169.

Dihydromyrcène. *C. J. Enklaar*, 166. Propriétés, 167.

10. II.

$C_{10}H_{10}O_3$. Acide m.xylène acétonique. *J. Boeseken.* Oxydation avec une solution de hydroperoxyde, 287.

$C_{10}H_{12}N_2$. Nitrile α-anilido-isobutyrique. *A. Mulder.* Préparation, 181. Réduction, 182; fournit de l'isopropylaniline.

$C_{10}H_{14}O_7$. Anhydride malonéthylique. *D. Mol.* Efforts infructueux pour le préparer, 392—394.

$C_{10}H_{18}O$. Myrcénol. *J. C. Enklaar*, 169.

Ociménol. *J. C. Enklaar.* Obtenu de l'ocimène par le procédé de Bertram, 169.

$C_{10}H_{18}Br_4$. Tétrabromure de dihydro-ocimène. *C. J. Enklaar*, 167. Identité avec le tétrabromure de dihydromyrcène, 168.

Tétrabromure de dihydromyrcène. *C. J. Enklaar.* 167.

10. III.

$C_{10}H_{10}O_1N_1$. Nitrile α-2.4.dinitroanilido-isobutyrique. *A. Mulder.* Préparation, 183; fournit sous l'action de l'acide sulfurique la 2.4 dinitroaniline avant saponification, 184 et 186.

$C_{10}H_{11}O_6N_3$. Acide 2.4.dinitroanlido-isobutyrique. *A. Mulder.* Préparation par la saponification du nitrile, 186. Préparation, propriétés de l'amide, 185.

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Acide phénylnitrosamido-isobutyrique. *A. Mulder.* Préparation, et propriétés de l'amide, 184.

Groupe C_{11}.

11. II.

$C_{11}H_{20}O_2$. Acide undécylénique. *J. Th. Bornwater.* Undécylénate de méthyle, undécylénate d'éthyle, amide, 410. Méthylamide, préparation, propriétés, 411. Diméthylamide, préparation, propriétés, 411—412.

11. III.

$C_{11}H_{19}O_2N$. Uréthane du myrcénol. *J. C. Enklaar*, 169.
Uréthane de l'ociménol. *J. C. Enklaar*. 169.

Groupe C_{12}.

12. II.

$C_{12}H_{18}O_7$. Anhydride succinéthylique. *D. Mol.* Préparation, 394. Propriétés, 395. Décomposition par le gaz ammoniac, 396.

12. III.

$C_{12}H_{13}O_5N_3$. Dinitrobenzopipéridides. *A. P. N. Franchimont*, *W. van Rijn* et *H. Friedmann*. Préparation avec les chlorures des acides dinitrobenzoïques 1.2.4. et 1.3.5., 238. Remarque sur les points de de fusion, 239. Ne sont pas attaqués par l'acide azotique réel à froid, 239.

$C_{12}H_{14}O_3N_2$. Orthonitrobenzopipéridide. *A. P. N. Franchimont*, *W. van Rijn* et *H. Friedmann*. Préparation. Action de l'acide azotique réel, 231. *F. M. Jaeger*. Examen cristallographique, 233—235.

Métanitrobenzopipéridide. *A. P. N. Franchimont*, *W. van Rijn* et *H. Friedmann*. L'acide azotique réel la laisse intacte, 232. Ne cristallisse pas avec de l'eau, 233.

Paranitrobenzopipéridide. *A. P. N. Franchimont*, *W. van Rijn* et *H. Friedmann*. Préparation. L'acide azotique réel la laisse intacte, 232. *F. M. Jaeger*. Examen cristallographique, 235—237.

Groupe C_{13}.

13. II.

$C_{13}H_{11}Cl$. 4. Chlorodiphénylméthane. *P. J. Montagne*. Préparation, 267.

13. III.

$C_{13}H_8OCl$. 4.4' Dichlorobenzophénone. *P. J. Montagne*. Obtenu par l'oxydation du dichlorotriphénylméthane, 257—258.

$C_{13}H_7OCl_3$. 2.4.6.Trichlorobenzophénone. *P. J. Montagne.* Préparation avec le 1.3.5 trichlorobenzène et le chlorure de benzoyle 273, avec le 2.4.6 trichlorobenzoyle et le benzène, 276. *F. M. Jaeger.* Examen cristallographique, 275 et 279.

$C_{13}H_8OCl_2$. 4.4'dichlorobenzophénone. *P. J. Montagne.* Produit d'oxydation d'un mélange de deux chloro-triphénylméthanes, 271—272.

$C_{13}H_9OCl$. 4.chlorobenzophénone. *P. J. Montagne* Préparation, 262—264.

$C_{13}H_{11}OCl$. 4.Chlorobenzhydrol. *P. J. Montagne.* Préparation, 266.

$C_{13}H_{22}O_2N_2$. Malonpipéridide. *A. P. N. Franchimont, W. van Rijn* et *H. Friedman.* Préparation, 229.

Groupe C_{14}.

14. II.

$C_{14}H_{22}O_7$. Anhydride glutaréthylique. *D. Mol.* Préparation, propriétés, 398.

$C_{14}H_{24}O_3$. Hydrate du pentaméthyléthanol. *Louis Henry*, 437, 445.

14. III.

$C_{14}H_{24}O_2N_2$. Succinpipéridide. *A. P. N. Franchimont, W. van Rijn* et *H. Friedmann.* Préparation. Action de l'acide azotique réel, 230.

Groupe C_{17}.

17. II.

$C_{17}H_{12}O$. Phényle-α-naphtylcétone. *P. J. Montagne.* Préparation, 280. *F. M. Jaeger*, Examen cristallographique, 283.

Phényle-β-naphtylcétone. *P. J. Montagne.* Préparation, 280. *F. M. Jaeger.* Ne forme pas des cristaux mixtes avec la phényl-α-naphtylcétone, 284.

$C_{17}H_{18}O$. Tétraméthyl 2.4.2'.4'. benzophénone. *J. Boeseken.* Préparation par la décomposition du m. xylylate de chaux comme preuve de constitution, 287. Poids spécifique, 288.

Groupe C_{19}.

19. II.

$C_{19}H_{14}Cl_2$. Dichlorotriphénylméthane. *P. J. Montagne.* Est un des produits dédoublement de la dichlorobenzopinacoline, 257, 271.

$C_{19}H_{15}Cl$. Chlorotriphénylméthane. *P. J. Montagne.* Le chlorotriphénylméthane résultant du dédoublement de la dichlorobenzopinacoline est le 4. chlorotriphénylméthane, 271.

$C_{19}H_{16}O$. Triphénylcarbinol. *Louis Henry.* Se transforme en éther chlorhydrique par l'action du chlorure d'acétyle, 94. Discussion des résultats de M.M. Allen et Kölliker 95—96.

Groupe C_{26}.

26. II.

$C_{26}H_{20}O$. Benzapinacoline. Voir: Benzapinacone:

$C_{26}H_{22}O_2$. Benzopinacone. *P. J. Montagne.* Sur l'influence du groupe phénylique dans la transformation des benzopinacones en benzopinacolines 253—272.

26. III.

$C_{26}H_{20}O_2Cl_2$. s-4.4'. Dichlorobenzopinacone. *P. J. Montagne.* Préparation, 264. Transformation par le chlorure d'acétyle, 267—271.

Groupe C_{27}.

27. II.

$C_{27}H_{46}O$. Cholestérine. *F. M. Jaeger.* Propriétés physiques et transitions mutuelles des phases liquides anisotropes des éthers-sels de la cholestérine et des acides gras à grand nombre d'atomes de carbone, 311—325. Préparation des éthers-sels, 322. Description générale, 313. Conduite thermométrique de l'heptylate, 315; du nonylate, 315—316; du

laurate, 316—319; du myristate, 319; du palmitate, 320; du stéarate, 320. Conduite microscopique de ces dérivés, 320—325. Pouvoir rotatoire des sels de cholestérine en solution benzènique, 348—453. Voir aussi le mot phytostérine dans la Table analytique des matières.

$C_{27}H_{18}O$. Dihydrocholestérine. *F. M. Jaeger*. Acétate et butyrate normal de la dihydrocholesterine, 353—355.

Groupe C_{30}.

30. II.

$C_{30}H_{50}O$. β-Phytostérine. *F. M. Jaeger*. Voir aussi le mot phytostérine dans la Table analytique des matières. Butyrate normal de la β-phytostérine, 344; isobutyrate, 345; valérate normal, 345; l'isovalérate, 547. Pouvoir rotatoire en solution benzénique des sels de β-phytostérine, 348—353.

ERRATA.

Page **1,** ligne 6 en remontant, au lieu de: bromure, il faut lire: chlorure.

$$\begin{matrix}17°\\42°\end{matrix} > 15° \qquad \begin{matrix}17\\32\end{matrix} > 15$$

„ **56,** ligne 7-10 en remontant, au lieu de: il faut lire:

$$\begin{matrix}34°\\66°\end{matrix} > 32° \qquad \begin{matrix}17\\66\end{matrix} > 32.$$

„ **58,** ligne 11 en remontant, au lieu de: $(CH_3)_2S$ Éb. $-37°$, il faut lire: $(CH_3)_2S$ Éb. $+37°$.

„ **70,** ligne 15 en descendant, au lieu de: $\begin{matrix}|\\HC\text{—}Cl\\|\end{matrix}$, il faut lire $\begin{matrix}|\\HC\text{—}Cl\\|\end{matrix}$.

„ **79,** ligne 1 en descendant, au lieu de: $\begin{matrix}Pb\\Pb\\\\\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}O\\O\\—Cl\end{matrix}$ il faut lire: $\begin{matrix}Pb\\Pb\\Pb\\\\\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}—Cl\\O\\O\\—Cl\end{matrix}$

„ **106,** ligne 7 en descendant, au lieu de:

$$(H_3C)_3—\underset{\underset{O}{|}}{C}<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix},$$ il faut lire: $$(CH_3)_3—\underset{\underset{O\\H}{|}}{C}<\begin{matrix}CH_3.\\CH_3\end{matrix}$$

„ **127,** ligne 1 en descendant, au lieu de: (CO)Cl, il faut lire: (HO)Cl.

„ **134,** ligne 2 en descendant, au lieu de: s'eflorça, il faut lire: s'efforça.

„ **135,** ligne 11 en descendant, au lieu de: se de, il faut lire: sel de.

„ **162,** ligne 16 en descendant, au lieu de: Quan, il faut lire: Quant.

„ **185,** ligne 7 en descendant, au lieu de: $C_6H_{13}O_2N_3$ il faut lire: $C_{10}H_{13}O_2N_3$.

„ **191,** ligne 7 en descendant, au lieu de: $Ca(H_2PO_4)H_2O$, il faut lire: $Ca(H_2PO_4)_2H_2O$.

„ **196,** ligne 2 en descendant, au lieu de: nalyse, il faut lire: analyse.

„ **196,** ligne 3 en descendant, au lieu de: aiment, il faut lire: vraiment.

„ **207,** la note [1]) au lieu de: Ber.d.D.Ch G. 1905 p. 436, il faut lire: Ber.d.Ch.G.1901. p. 436 et 2870.

„ **255,** la note, ligne 7 en ascendant, au lieu de: diphénylephenanthrène, il faut lire: diphénylephénanthrone.

„ **306,** ligne 5 en remontant, au lieu de: $\frac{\mu_\infty}{\nu}$, il faut lire: $\mu_\infty\ \nu$.

„ **379,** ligne 15 en descendant, au lieu de: succinate mixte d'éthyl et de sodium, il faut lire: du succinate neutre de sodium.

„ **386,** ligne 7 en descendant, au lieu de: et en excès, il faut lire: en excès.

„ **469,** ligne 1 en descendant, au lieu de: $C_3H_4ON_2$, il faut lire: $C_3H_6ON_2$.

Tome XXVII (2e Série T. 12). N°. 1.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

ET DE LA

BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P N. FRANCHIMONT,
S. HOOGEWERFF. E. MULDER,
G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
L. HENRY, W. SPRING et P. VAN ROMBURGH.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN,
W. STORTENBEKER, Ed. BOURGEOIS, P. HENRY, A. JORISSEN
et J. KRETWIG.

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur
1908

Ce Recueil paraît à des époques indéterminées en numéros de longueurs différentes.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'Etranger. (A Leipsic chez M. F. Volckmar.)

A partir du cinquième tome le prix a été fixé à fl. 6.— (Rm. 10.50) le tome.

Les auteurs ont droit à 50 tirés à part de leurs mémoires.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

et de la Belgique.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS ET DE LA BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER, G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
L. HENRY, W. SPRING et P. VAN ROMBURGH.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN,
W. STORTENBEKER, E. BOURGEOIS, P. HENRY,
A. JORISSEN et J. KRUTWIG.

TOME XXVII.

(2e Série T. XII.)

LEIDE

A. W. SIJTHOFF, Editeur.

1908.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Transformation du l-gulose et du l-idose en l-sorbose,

PAR *M.M.* W. ALBERDA VAN EKENSTEIN
et J. J. BLANKSMA.

On sait que les sucres réducteurs subissent par l'action des alcalis une transformation intramoléculaire. Ainsi il a été établi pour le d-glucose, le d-fructose et le d-mannose [1]), qu'ils sont transformés réciproquement les uns dans les autres. Aussi dans le cas du d-galactose, du d-talose et du d-tagatose [2]) cette transformation réciproque a été prouvée. Or, pendant cette recherche on avait observé encore, que le d-tagatose fournit par migration d'un groupe OH le l-sorbose [3]). Celui-ci est un cétose qui fournit la même osasone que le l-gulose et le l-idose; on en conclut que le l-sorbose occupe la même place par rapport au l-gulose et au l-idose que le d-fructose occupe par rapport au d-glucose et d-mannose, et par conséquent que le l-sorbose doit prendre nais-

---

[1]) LOBRY DE BRUYN et ALBERDA VAN EKENSTEIN. Ce Rec. **14**, 156 et 203.
[2]) Ce Rec. **16**, 263.
[3]) Ce Rec. **19**, 1.

sance par l'action des alcalis sur le l-gulose et le l-idose. Cependant cette hypothèse n'avait pas encore été vérifiée par l'expérience.

Nous avons donc fait cette expérience et nous avons pu démontrer l'exactitude de notre supposition.

Le l-gulose et le l-idose furent préparés par réduction des acides l-gulonique et l-idonique. Ces acides furent obtenus suivant les indications de M. E. FISCHER [1]) par addition de l'acide cyanhydrique au xylose et par saponification du produit d'addition. Le mélange des deux acides sépare principalement la lactone de l'acide gulonique. Le sirop qui reste contient de l'acide idonique, mélangé avec un peu d'acide gulonique. Pour séparer des deux corps on peut opérer ainsi [2]):

On dissout le mélange des deux acides dans 4 à 5 fois son poids d'acide sulfurique de 50 %, on ajoute ensuite la quantité calculée (2 mol.) d'aldéhyde benzoïque et l'on agite jusqu'à ce que la masse soit devenue homogène. Après quelque temps il se sépare des cristaux de l'acide dibenzal-idonique et la masse se prend en une bouillie épaisse. L'acide gulonique ne fournit pas ainsi de dérivé benzalique cristallisé. Les cristaux obtenus sont essorés à la trompe; le filtratum est neutralisé avec du carbonate de baryte pour éliminer l'acide sulfurique, et donne encore un peu de lactone d'acide gulonique cristallisée.

L'acide dibenzalidonique qui est peu soluble dans l'eau est lavé avec de l'eau pour éliminer l'acide sulfurique, et recristallisé dans de l'alcool éthylique. On obtient des cristaux incolores, pt. d. f. 215°. Ce corps est dédoublé en solution aqueuse par une petite quantité d'acide sulfurique en acide idonique et aldéhyde benzoïque; celui-ci est éliminé par distillation à la vapeur d'eau. L'acide idonique qui reste est séparé de l'acide sulfurique par addition d'un peu

---

[1]) Ber. **23**, 2628; **24**, 528.

[2]) Voir aussi LOBRY DE BRUYN et ALBERDA v. EKENSTEIN. Ce Rec. **18**, 305.

de carbonate de baryte, et par filtration. Le filtratum fournit après évaporation un sirop d'acide idonique.

Les acides préparés ainsi fournissent par la réduction avec de l'amalgame de sodium le l-gulose et le l-idose. Il faut contrôler de temps en temps la marche de la réduction par détermination du pouvoir réducteur avec de la liqueur cuprique de Fehling, parce qu'une réduction continuée trop longtemps fournit, au lieu des sucres, les alcools correspondants (la sorbite et l'idite). L'hydrate de soude qui se forme de l'amalgame de sodium est neutralisé continuellement par de petites portions d'acide sulfurique. Après la réduction on évapore au bain-marie; il se forme des cristaux de sulfate de soude, qui contiennent le sucre. Pour éloigner le sulfate de soude on traite avec de l'alcool éthylique; le sucre se dissout, tandis que le sulfate de soude reste; on chasse l'alcool et on obtient comme résidu un sirop qui est un mélange de gulose et d'acide gulonique inaltéré (ou d'idose et d'acide idonique). Pour éliminer les acides intacts, on traite par du carbonate de baryte à chaud en solution aqueuse. Les sels de baryte de l'acide gulonique ou idonique qui sont formés sont insolubles dans de l'alcool éthylique; ils peuvent être précipités par de l'alcool et, après filtration et évaporation de l'alcool, on obtient un sirop de l-gulose ou de l-idose, exempt d'acide. Ces sirops n'ont pas encore déposé de cristaux de gulose ou d'idose.

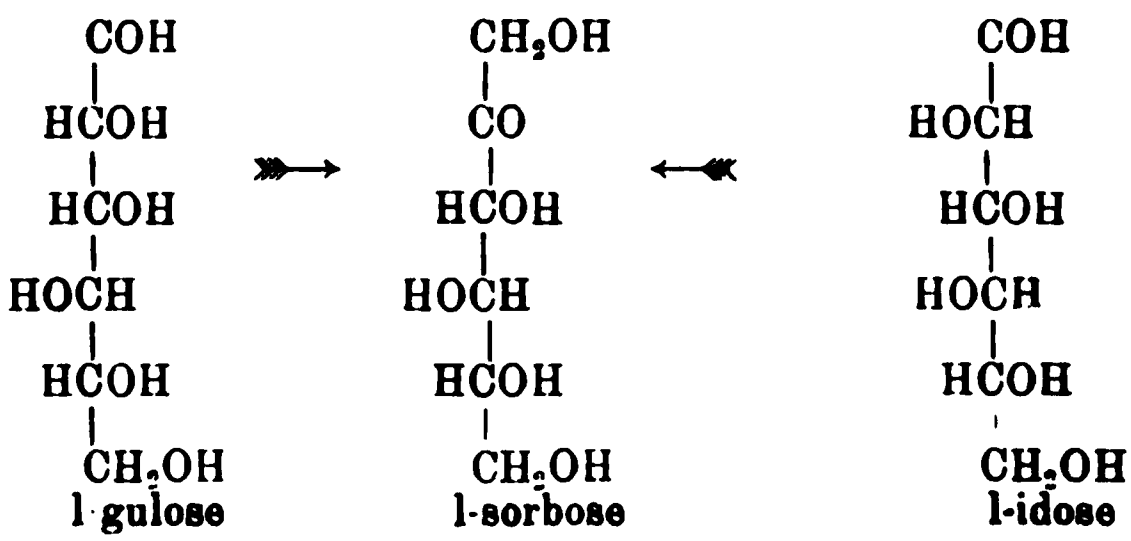
Cependant, en traitant à chaud le produit de la réduction avec de l'hydrate de baryte, on obtient non seulement les sels de baryte de l'acide gulonique ou idonique, mais simultanément le l-gulose et le l-idose sont transformés partiellement en l-sorbose par l'action de l'alcali. Après la précipitation des sels de baryte par de l'alcool et la concentration jusqu'à consistance de sirop, on obtient après quelques jours (ou bientôt après avoir ajouté un petit fragment de l-sorbose) de très beaux cristaux de l-sorbose. Le l-sorbose a la propriété de cristalliser très facilement; c'est cette propriété qui a permis de trouver aisément ce corps dans

les produits de transformation du gulose et de l'idose, tandis que ces sucres ont résisté encore à tous les efforts pour les obtenir à l'état cristallin.

Les cristaux obtenus se colorent en rouge-foncé par l'action de l'acide chlorhydrique et de la résorcine (réaction de SÉLIWANOFF); il en résulte que le corps est un cétose.

Après recristallisation dans de l'alcool éthylique les cristaux fondent à 165°; $\alpha_D = +42.9°$ en solution aqueuse de 1 %. On voit donc que le corps obtenu ainsi est bien pur, tandis que le l-sorbose obtenu antérieurement à côté du d-tagatose en partant du d-galactose avait un pt. d. f. de 154° et $\alpha_D = +42.3°$. Ce pt. d. fusion était trop bas, parce qu'il était extrêmement difficile de séparer complètement le d-tagatose et de l-sorbose qui prennent naissance simultanément par l'action de l'alcali sur le d-galactose. Aussi le d-sorbose, préparé de la sorbite du jus de sorbes au moyen du bactérium xylinum d'après FREUND, donne par recristallisation dans de l'alcool éthylique un pt. d. fusion de 165°; $\alpha_D = -42.9°$ en solution aqueuse de 1 %.

Résumé. Le l-gulose et le l-idose sont transformés partiellement en l-sorbose par l'action de l'hydrate de baryte.



Amsterdam, Juin 1907.

Sur la substitution successive des atomes de chlore du tétrachlorure de carbone par des groupes aromatiques.

(Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts).

(*VIIIième communication*),

PAR *M.* J. BÖESEKEN.

En faisant agir le benzène et ses homologues (voir Ce Rec. XXIV, pag. 1 et la précédente communication, ce Rec. XXIV, p. 209) sur un excès de tétrachlorure de carbone en présence de chlorure aluminique, j'ai obtenu comme produit principal le dichlorure de benzophénone et ses homologues. Quoique j'ai varié les conditions de l'expérience, je n'ai pu constater la formation d'une trace de $C_6H_5CCl_3$, etc.

Pour expliquer le mécanisme de la réaction on peut supposer:

1°. que toujours les deux premiers atomes de chlore soient substitués simultanément:

$$Cl_2CCl_2 + 2\,C_6H_6 = (C_6H_5)_2CCl_2 + 2\,HCl$$

ou 2°., que les réactions:

$$CCl_4 + C_6H_6 = C_6H_5CCl_3 + HCl$$
$$C_6H_5CCl_3 + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CCl_2 + HCl$$

aient lieu l'une après l'autre, mais que la dernière se passe avec une telle vitesse, qu'il est très difficile d'isoler le premier produit intermédiaire.

Si la première supposition était vraie, il ne se formerait donc pas de trichlorure, mais dans l'autre cas il devrait être possible, soit en variant les conditions, soit par le choix du dérivé benzénique, d'obtenir une combinaison $R.CCl_3$.

C'est en effet la dernière méthode qui m'a donné un résultat en faveur de la deuxième supposition.

En prenant les dichloro- (et le p.dibromo-)benzène, je n'ai pas isolé, il est vrai, ces trichlorures $X_2C_6H_3CCl_3$, mais j'ai démontré leur formation en les transformant dans les acides halogéno-benzéniques correspondants.

Les quantités de ces corps sont du reste extrêmement petites; il semble que la configuration $R.CCl_3$ soit très labile; la grande mobilité des atomes de chlore dans ce corps, surtout en la comparant à celle des atomes de chlore dans le tétrachlorure de carbone lui-même, est en accord avec cette instabilité.

L'expérience a donc bien prouvé que les atomes de chlore sont substitués l'un après l'autre, mais la première substitution donne un produit si peu stable envers le dérivé benzénique et le catalyseur, qu'on ne peut pas toujours l'isoler.

La substitution consécutive est aussi à priori la plus vraisemblable, car nous la retrouvons dans les autres décompositions du tétrachlorure carbonique.

Quand les vapeurs de CCl_4 sont dirigées par un tube chauffé au rouge (Kolbe, Ann. der Ch. und Ph., **54**, p. 147), il se forme du C_2Cl_6 et du C_2Cl_4, le premier surtout quand la température n'est pas trop élevée; le tétrachlorure se scinde donc d'abord en $-CCl_3$ et Cl (v. Regnault, Ann. de Ch. et Ph. **71**, p. 377); cette même dissociation joue probablement un rôle important dans l'action catalytique du chlorure d'aluminium.

Aussi avec l'hydrogène on a trouvé, que les atomes de chlore sont substitués l'un après l'autre; avec du zinc et de l'acide sulfurique 1 à 1 (Eder et Valenta, Pharm. Zeit. **41**, p. 22) on obtient du chloroforme. Avec l'hydrogène nais-

sant on peut successivement obtenir: $CHCl_3 \rightarrow C_2H_2Cl_2 \rightarrow CClH_3 \rightarrow CH_4$ (v. a. Geuther, Ann. Ch. und Pharm. 107, p. 212 et Besson, C. R. 118, p. 1347).

Plusieurs métaux comme l'argent (H Goldschmidt, B. Ch. G. 14, p. 927), le cuivre (Radziszewski, B. Ch. G. 17, p. 834) et l'aluminium (Besson, l.-c.) ont la même propriété; le premier produit est toujours l'hexachloro-éthane.

L'action de l'eau donne certainement du phosgène, mais ici le premier produit CCl_3OH sera si labile, qu'il se transformera directement en CCl_2O et HCl.

L'observation de Besson est aussi très remarquable (C. R. 115, p. 1078), qui démontre qu'on peut remplacer un des atomes de Cl par l'iode en laissant en contact à 0° le chlorure avec de l'iodure d'aluminium, et celle de Klason (B. Ch. G. 20, p. 2382) qui a réussi à isoler du $CCl_3.SCl$, comme un des produits intermédiaires dans l'action du tétrachlorure de carbone sur le soufre.

Partie Expérimentale.

La préparation des trois dichlorobenzènes dans un état assez pur a toujours quelques difficultés. A présent que l'o.chloronitrobenzène est un produit du commerce, celle de l'o.dichlorobenzène est la plus facile; cependant on obtient toujours pendant la réduction du dérivé nitré avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique un peu de $Cl_2C_6H_3NH_2$ (1, 2, 4), p. d. f. 63°. Je me suis assuré qu'une telle substitution se rencontre aussi dans d'autres cas; l'o.bromonitrobenzène donne avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique le dérivé trisubstitué $C_6H_3BrClNH_2$ (probablement 1, 2, 4), p. d. f. 66°, dont le dérivé acétylé se fond à 145°.

Avec de l'étain et de l'acide brombydrique il se forme l'aniline bromée $Br_2C_6H_3NH_2$ (1, 2, 4), p. d. f. = 81° (v. Holleman. Ce Rec. 25, p. 185 et surtout J. J. Blanksma. Ce Rec. 24, p. 320 et 25, p. 365—366).

M. J. Reiding (Thèse p. 62—65), qui s'est aussi occupé

de la préparation de l'ortho-dichlorobenzène par réduction etc. de l'orthochloro-nitrobenzène du commerce, mentionne que le produit obtenu était impur; il a aussi isolé, en fractionnant la chloro-aniline obtenue, un produit solide, qu'il pense être exclusivement de la p.chloro-aniline; il ne donne cependant pas de point de fusion. A ma demande, M. Reiding a eu l'obligeance de m'informer, qu'il n'avait pas étudié ce produit de plus près; il est très probable, qu'il avait aussi la dichloro-aniline sous les mains.

Le m.dichlorobenzène fut préparé selon la méthode de Chattaway et Evans (J. Ch. Soc. **69**, p. 848), modifiée par Reiding (l c. p. 24—32), et par transformation de la m.nitro-aniline de la manière ordinaire. Les deux méthodes me donnaient, après une purification soigneuse, un produit qui restait incolore même en l'exposant, pendant quelques mois, à la lumière diffuse. Le p.dichlorobenzène fut obtenu, soit en partant du p.chloronitrobenzène, soit par chloruration directe du chlorobenzène et congélation de la fraction de 171°—174°.

Le p.dibromobenzène enfin fut préparé par bromuration du bromobenzène.

Dans un mélange de 20 grammes de $AlCl_3$ avec un excès de chlorure de carbone on verse goutte à goutte et en chauffant légèrement au bain-marie une solution chlorocarbonique de 20 grammes de dichloro(bromo)benzène. La masse qui se colore fortement est continuellement agitée. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on décompose par l'eau; la solution chlorocarbonique légèrement colorée est enlevée et le CCl_4 est évaporé au bain-marie. Il reste une huile visqueuse, qui est bouillie quelque temps avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique glacial, pour transformer les chlorures $R.CCl_3$ et $(R)_2CCl_2$ en acides ou cétones correspondants. Puis la plus grande partie de l'acide acétique est distillé à pression réduite; le reste est evaporé au bain-marie. Le résidu (principalement les dérivés tétrahalogénés symétriques de la

benzophénone) est extrait avec de la soude caustique diluée; la solution alcaline est acidulée et épuisée avec de l'éther; ce dissolvant chassé, le résidu est purifié par sublimation dans le vide.

C'est ainsi que j'ai obtenu quelques centigrammes des acides dichloro(bromo)benzoïques.

En partant de l'orthodichlorobenzène:	$Cl_2C_6H_3$. COOH	(1, 3, 4)	p. d	f.	203°
» » du méta » :	»	(1, 2, 4)	»		161°
» » du para » :	»	(1, 2, 5)	»		157°
» » du paradibromobenzène :	$Br_2C_6H_3$.COOH	(1, 2, 5)	»		154°

Des trois tétrachlorobenzophénones symétriques, qui sont ainsi obtenues avec des rendements excellents, la $(Cl_2C_6H_3)_2CO$ 2, 5, 2′, 5′ (p. d. f. 128°) est déjà connue. Norris et Green (Am. Chem. J. **26**, p. 498) l'ont préparée de la même manière.

Les isomères 2, 4, 2′, 4′ et 3, 4, 3′, 4′ fondent respectivement à 78° et à 142°; on peut les recristalliser par l'acétone, le tétrachlorure de carbone ou le benzène. Je veux dans une communication suivante donner quelques détails sur les propriétés chimiques de ces combinaisons, en rapport avec celles de quelques dérivés dichlorés de la benzophénone (viz. 4.4′, 2.4′, 3.4, et 2.4), que je viens de préparer pour ce but.

Sur la condensation des dérivés dihalogénés du benzène avec les chlorures d'acétyle et de benzoyle sous l'influence du chlorure d'aluminium.

(Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts)

(*IXième communication*),

PAR *M.* J. BÖESEKEN.

Introduction.

En général on a trouvé que les homologues du benzène agissent plus facilement que le benzène lui-même; c'est ainsi qu'on peut obtenir des produits diacétylés ou dibenzoylés du m-xylène, du mésitylène, etc., tandis que la benzène ne donne que l'acétophénone ou la benzophénone.

La réaction est au contraire beaucoup moins vive en partant des dérivés mono-halogénés, de telle sorte que pour préparer la p. iodo-acétophénone on a besoin d'un grand excès de chlorure d'acétyle pour faire entrer en réaction tout l'iodure de benzène.

Les dérivés dihalogénés du benzène n'ayant pas été étudiés sous ce rapport, j'ai tâché de les acétyler de la manière usuelle, c. à. d. en les chauffant avec un excès des chlorures d'aluminium et d'acétyle.

Nous avons, en mélangeant un dérivé benzénique quelconque avec les deux chlorures, un liquide dans lequel, à

une température donnée, peuvent avoir lieu deux réactions distinctes:

I La condensation de Friedel et Crafts,

$$R.C_6H_5 + CH_3COCl = RC_6H_4COCH_3 + HCl$$

II La réaction de Combes (C. R. **103**, p. 816)

$$3CH_3COCl + AlCl_3 = CH_3COCH_2COCH_2COCl\,AlCl_3 + 2HCl$$

dont les vitesses seront généralement très différentes. A 0° la seconde réaction a lieu si lentement, qu'elle est totalement remplacée par la première, quand on part du benzène lui-même, d'un homologue, de l'anisol, du phénétol ou en général d'un dérivé du benzène avec des groupements qui accélèrent l'activité des autres atomes d'hydrogène dans le noyau benzénique.

Ceci n'est plus le cas quand le radical diminue cette activité et la vitesse de réaction peut être tellement affaiblie, qu'elle est égale ou moindre que celle de la réaction de Combes. Quand ces vitesses ne diffèrent que peu, on peut encore compter sur de bons rendements en opérant avec un excès du chlorure organique (ou du carbure), comme dans la synthèse de la p.iodoacétophénone à la température ambiante.

Mais quand cette vitesse est sensiblement en faveur de la réaction de Combes, il peut arriver que les quantités de cétone formées sont pratiquement nulles ou très minimes, et un changement de température n'aura probablement que peu d'effet, parce qu'un élèvement de la température accélère les deux réactions d'une manière analogue.

Dans la condensation des dérivés polyhalogénés avec le chlorure d'acétyle nous avons évidemment ce cas particulier. La réaction de Friedel et Crafts s'écoule si lentement, qu'on peut à peine trouver une trace d'une cétone $X_2C_6H_3COCH_3$, en opérant même avec un excès de cinq fois les quantités calculées de chlorure d'acétyle et de chlorure d'aluminium.

Seulement l'ortho- et le méta-dichlorobenzène forment un peu des acétophénones correspondantes, dont on peut aisément démontrer la présence en oxydant le produit obtenu (lavé

avec de la soude caustique pour enlever l'acétyl-acétone) avec du permanganate de potassium.

De 10 gr. de l'ortho-dichlorobenzène j'ai obtenu 0,260 gr. de $Cl_2C_6H_3COOH$ (1 . 3 . 4 .), p. d. f. 203°, c. à. d. 2 %;

de 10 gr. de méta-dichlorobenzène quelques milligrammes d'un acide se formaient (c. à. d. moins de 0,4 %), dont le p. de f. de 161° indiquait la configuration $Cl_2C_6H_3COOH$ (1 . 2 . 4).

Tous les autres poly-halogénobenzènes ne donnaient pas une trace d'un acide; ils ne subissaient donc aucune altération; le chlorure d'acétyle se condense donc seulement avec lui-même.

Que c'est certainement la réaction de Combes qui empêche plus ou moins celle de Friedel et Crafts, on peut le prouver en prenant pour chlorure d'acide un corps qui n'est pas si facilement décomposé que le chlorure d'acétyle. Le chlorure de benzoyle p. e., qui ne subit aucune altération avec le chlorure d'aluminium au dessous de 170°, donne avec des quantités moléculaires des dichloro- et des dibromobenzènes o. et m. des quantités de halogéno-benzophénones très satisfaisantes.

Les dérivés para ne donnent cependant que des masses résineuses, ce qui n'est pas étonnant, parce que la température doit être portée au-dessus de 200° avant que le dégagement d'acide chlorhydrique ne commence.

Nous voyons donc que par l'introduction d'un deuxième atome d'halogène dans le benzène l'activité des autres atomes d'hydrogène est sensiblement amoindrie, mais quand le chlorure (bromure) organique (aussi bien l'halogénure d'acide que de benzène) n'est pas attaqué par le catalyseur avec une vitesse qui surpasse sensiblement celle de la réaction propre, celle-ci s'écoule normalement.

C'est pourquoi l'on peut remplacer deux atomes de chlore du tétrachlorure de carbone très réactif, mais stable envers le chlorure aluminique, par deux groupes

dihalogéno-phényle, même si cet halogène est le brome et placé en position para (v. huitième communication p. 8).

Partie Expérimentale.

Pour la préparation des dichlorobenzènes je renvoie à la communication précédente.

L'ortho-dibromobenzène est préparé en partant du $C_6H_4 . NO_2 . Br$ (1, 2). Ce corps est obtenu par nitration du bromobenzène à 50°; le produit obtenu, formé principalement par les deux isomères p. et o., est traité à chaud avec de l'essence de pétrole, dans laquelle l'ortho est facilement soluble (Holleman, ce Recueil XIX p. 375).

Le méta-dibromobenzène est obtenu du $C_6H_4 . NO_2 . Br$ 1, 3, qui peut être préparé en faisant agir du brome sur le nitrobenzène à 130° en présence de tournure de fer (Wheeler et Mac Farland. Cent. Bl. 1897, II, p. 32). Il se forme toujours un peu d'hexabromobenzène; le groupe NO_2 est donc partiellement enlevé sous l'influence du catalyseur.

Il est remarquable que le bromure d'aluminium, qui est en général un catalyseur beaucoup plus énergique que le sel ferrique, accélère très peu la bromuration du nitrobenzène à 130°. Il est vrai qu'il forme avec les corps nitrés des combinaisons moléculaires relativement stables; on peut donc penser à une paralysation partielle du catalyseur, mais il est aussi possible que les halogénures de fer, en accélérant les chlorurations (bromurations), exercent alors une action catalytique spécifique (différente de celle du sel aluminique), qui sera peut-être en rapport avec la dissociation du catalyseur lui-même: $FeBr_3 = FeBr_2 + Br$ [1]). Le

---

[1]) Comme introduction à une recherche quantitative sur l'influence relative de $FeBr_3$ et $AlCl_3$ j'ai déjà fait quelques expériences qui semblent confirmer la seconde supposition (v. H. Goldschmidt et H. Larsen Zeitschr. f. phys. Ch. 48, p. 424 et v. d. Laan, Thèse sur la bromuration du toluène, p. 59—62; Ce Recueil XXVI p. 46).

para-dibromobenzène est obtenu par bromuration du monobromobenzène en présence d'un peu de chlorure d'aluminium; par sa petite solubilité dans l'alcool froid on peut le purifier très aisément.

Action du chlorure d'acétyle sur les dihalogéno-benzènes.

10 Grammes des halogénobenzènes sont bouillis avec un grand excès (30 gr.) de chlorure d'acétyle et de chlorure d'aluminium (30 gr.), jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé; le produit obtenu est décomposé avec de l'eau glacée pour enlever le chlorure aluminique et l'acide acétique. La masse insoluble est lavée avec de la soude caustique diluée, qui enlève l'acétyl-acétone; le reste est bouilli avec une solution diluée de permanganate de potassium, qui est versé goutte à goutte dans le liquide bouillant, jusqu'à ce que la couleur persiste quelque temps. Seulement avec l'ortho- et le métadichlorobenzène les quantités de l'oxydant employées indiquent la présence d'un peu des dichloro-acétophénones, qui sont transformées de cette manière en acides dichlorobenzoïques. Je les ai isolés, dosés et identifiés par leurs points de fusion (v. partie générale). Il est intéressant qu'avec l'ortho-dichlorobenzène il se forme relativement beaucoup plus d'acétophénone qu'avec son isomère. L'acétyle qui substitue par préférence l'atome d'hydrogène, placé en para par rapport à un des groupes qui se trouvent dans le noyau benzénique, doit se placer dans le second cas à côté d'un atome de chlore, qui exerce donc probablement une action perturbatrice stérique. C'est vraisemblablement une des raisons pourquoi dans toutes les substitutions les quantités para sont plus grandes que celles de l'isomère ortho, et que le paradichlorobenzène n'est pas acétylé ou même benzoylé [1]).

---

[1]) v. Montagne, R. XXV. p. 384.

Action du chlorure de benzoyle sur les dihalogénobenzènes.

Le chlorure de benzoyle est mélangé avec son poids du dérivé benzénique, puis une molécule du catalyseur est introduite en petites quantités et en refroidissant. Celui-ci se dissout sous formation du produit d'addition $C_6H_5COCl . ACl_3$.

Ce mélange est alors chauffé soigneusement dans un bain d'air d'abord à 110°, puis à 140° pour les dichloro-benzènes, à 170° pour les dérivés bromés, jusqu'à ce que la quantité d'acide chlorhydrique dégagée soit environ une molécule.

Le produit sirupeux de la réaction est versé dans de l'eau froide; après la décomposition on chasse l'halogénobenzène inattaqué par un courant de vapeur d'eau; le résidu est la dichloro-(bromo)benzophénone fortement colorée.

Ces substances sont purifiées par une distillation à pression réduite et quelques cristallisations dans l'alcool ou l'éther de pétrole (pour les isomères méta).

C'est ainsi que j'ai préparé avec un rendement excellent (80 à 90 %)

la dichlorobenzophénone	(2, 4) . .	p	d. f.	52°,
„ „	(3, 4) . .	„		102°,
„ dibromobenzophénone	(2, 4) . .	„		47° (rend. ± 40 %),
„ „	(3, 4) . .	„		119° („ ± 60 %).

Le paradichloro-(bromo)benzène n'était pas attaqué sous les conditions décrites. A 200° un dégagement de gaz chlorhydrique avait bien lieu, mais le produit n'était qu'une masse noire et goudronneuse, dont je n'ai pu isoler aucun corps cristallisé.

Je veux donner dans une communication suivante la description des propriétés de ces dérivés de la benzophénone (v. aussi la VIII^ième^ communication). Ils méritent quelque intérêt au point de vue de l'influence de la place de l'atome d'halogène sur le groupe carbonyle.

2e Laboratoire chimique de l'Université de Groningue.

Différences individuelles dans la teneur en alcaloïdes des plantes de coca,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

Ce travail a été exécuté dans le but de déterminer, si les différences individuelles dans la teneur en alcaloïdes sont suffisamment grandes pour oser espérer un profit d'une sélection des plantes de coca. Il va sans dire que, si la réponse est affirmative, il sera nécessaire de constater aussi, que les propriétés avantageuses sont héréditaires.

Pour le planteur la plante qui donne la plus grande quantité d'alcaloïde pendant un temps déterminé sera celle qu'il préférera. La quantité d'alcaloïdes qu'on obtient dépend de la production de feuilles et de la quantité d'alcaloïde qui se trouve dans ces feuilles cueillies. La production de feuilles dépend à son tour du nombre des feuilles cueillies pendant ce temps déterminé, et du poids moyen des feuilles cueillies.

Si la teneur des feuilles en alcaloïdes, exprimée en pour-cents, est $= a$, le poids moyen d'une feuille cueillie $= g$ et le nombre des feuilles $= b$, la quantité d'alcaloïde produite par la plante est égale à $\frac{a \times g \times b}{100}$.

Comme il résulte de ce calcul, la production d'alcaloïde dépend de la méthode de la cueillaison. Le but étant seulement de comparer la production des alcaloïdes par les plantes, la méthode qui est suivie est indifférente, si toutes les plantes sont traitées d'une manière égale.

Pour déterminer $\frac{a \times g \times b}{100}$ différentes voies peuvent être suivies, dont les deux suivantes ont de l'intérêt pour nous.

A. On détermine la teneur en alcaloïdes des feuilles cueillies a et le poids des feuilles $g \times b$.

B. On détermine la teneur moyenne en alcaloïdes des feuilles cueillies $\frac{a \times g}{100}$ et le nombre des feuilles b.

La teneur en alcaloïdes des feuilles.

Comme nous l'avons déjà indiqué, il est nécessaire, pour comparer la production en alcaloïdes, d'opérer lors du cueillage de la même manière pour toutes les plantes. La teneur en alcaloïdes variant avec l'âge des feuilles, on doit cueillir des feuilles d'un âge égal. Au commencement de ce travail je me suis servi des cinq plus jeunes feuilles, parce qu'on cueille ordinairement de cette manière. On pourrait maintenant attendre jusqu'à ce qu'on eût de chaque plante une quantité suffisante de feuilles pour une détermination quantitative; la recherche coûterait cependant alors trop de temps. On peut atteindre aussi le but indiqué, quand on connaît les plantes qui possèdent la plus grande quantité d'alcaloïde et la plus petite, car il sera alors facile de trouver par quelques déterminations quantitatives entre quelles limites la teneur en alcaloïde varie. Il n'est donc pas nécessaire de travailler quantitativement au commencement; j'ai pu me servir de la méthode colorimétrique suivante, qui permet d'indiquer en peu de temps les échantillons qui possèdent la plus grande quantité d'alcaloïde et la plus petite.

Les feuilles cueillies furent séchées sur de la chaux vive et ensuite pulvérisées. On pèse de chaque échantillon 0.1 gr., qui est introduit dans un petit ballon. Ensuite deux gouttes de potasse caustique $^1/_{10}$ n. et 10 c. c. d'éther sont additionnés. Le ballon bouché est agité de temps en temps et après 24 heures la solution éthérique est versée dans un entonnoir à robinet. On ajoute encore deux fois de l'éther dans le ballon. La solution éthérique est agitée avec 50 c. c. et ensuite avec 25 c. c. d'acide chlorhydrique de 0.025 %. Les solutions chlorhydriques réunies sont portées à 250 c. c. par l'addition d'acide chlorhydrique de 0.025 %. Des solutions ainsi obtenues 20 c. c. sont versés dans des tubes d'essai d'une largeur égale. Dans chaque tube on ajoute 0.5 c. c. d'une solution de Mayer, et les troubles qui se forment sont comparés après deux heures environ.

On trouva que de dix plantes le numéro 8 a donné le plus fort trouble; après lui vint le numéro 5; le trouble du numéro 7 était le plus petit, tandis que les autres ne différaient que peu.

Ensuite on a ajouté à des quantités égales des solutions chlorhydriques 1 c. c. de la solution de Mayer. Le résultat était le même.

Pour déterminer si la méthode suivie ne donne pas lieu à des fautes, on s'est procuré des solutions nouvelles des échantillons, qui ont été comparées comme on l'a indiqué. On a obtenu les mêmes résultats.

Il était ensuite nécessaire de déterminer, si la manière de cueillir pouvait occasionner des fautes. Pour s'en rendre compte de nouveaux échantillons furent cueillis. Le résultat obtenu par la méthode colorimétrique fut, que le numéro 8 donna le plus fort trouble, le numéro 5 le suivit, les numéros 1, 6 et 10 étaient les moins troubles, tandis que les autres ne différaient que peu.

Il est très difficile de cueillir des feuilles d'un âge égal, parce qu'il n'y a pas de signe caractéristique qui marque l'âge. Si toutes les plantes avaient des feuilles également

grandes, on pourrait faire usage des scions, dont la feuille au sommet est également grande. Les feuilles des plantes de coca diffèrent cependant beaucoup en grandeur, comme on le verra dans la suite.

On n'a donc pas obtenu de nombre constant pour les pour-cents en alcaloïde en cueillant les cinq feuilles du sommet du scion. La cause en peut être: 1°. parce qu'on n'a pas toujours cueilli des feuilles d'un âge égal; 2°. parce que les feuilles d'une plante diffèrent en grandeur entre elles et que l'alcaloïde ne croît pas, ou pas proportionnellement à la feuille.

Les feuilles d'une plante de coca différant en grandeur, on peut poser la question, quel nombre est constant pour une plante, les pour-cents en alcaloïde ou la quantité de celui-ci que contient un scion. Par conséquent se forme-t-il dans chaque feuille du sommet d'un scion une quantité égale d'alcaloïde, ou les feuilles d'un scion, qui sont plus grandes que celles des autres scions, contiennent-elles aussi la quantité la plus grande d'alcaloïde. L'expérience suivante a donné la réponse. Pour éviter autant que possible des fautes de cueillage, les feuilles 3—7 des scions d'une seule plante ont été cueillies. Comme nous l'avons prouvé dans un mémoire précédent [1]), la quantité d'alcaloïde dans ces feuilles est constante ou presque constante; quand on prend donc par erreur la feuille 2 ou 8, cela ne fera que peu de différence dans la quantité d'alcaloïde. Les scions avec 7 feuilles furent pesés, assortis selon leur poids et les cinq feuilles (3—7) séchées sur la chaux vive et pesées. Le poids des scions avec 7 feuilles d'une plante différa de 0.7 gr. — 1.15 gr. (fraîchement cueillis), celui des 5 feuilles (3—7) de 0.137 gr. — 0.201 gr. (séchées sur de la chaux vive). On voit par ces chiffres qu'il y a des différences notables entre le grandeur des feuilles d'une plante

---

[1]) Ce Recueil XXV, 233.

de coca. Alors deux séries de déterminations colorimétriques furent exécutées; l'une avec 0.1 gr. des échantillons; l'autre avec des quantités qui étaient proportionnelles au poids des feuilles (3—7); chaque solution mesura 100 c. c. Des 5 échantillons de 0.1 gr. 3 étaient égaux, tandis qu'ils ne différaient que peu des deux autres, dont les feuilles avaient un poids plus petit. Les solutions obtenues avec des quantités proportionnelles au poids des feuilles donnèrent de grandes différences en faveur du poids le plus grand. Il en résulte que la quantité d'alcaloïde des feuilles 3—7 des différents scions d'une plante n'est pas un membre constant, ce qui est bien le cas avec les pour-cents en alcaloïde. Quand un scion se développe robustement, il se produit aussi plus d'alcaloïde dans la feuille du sommet (la seule feuille dans laquelle l'alcaloïde se forme).

Il va sans dire que, si l'on fait cueillir les feuilles 3—7 des différents scions d'une plante, les différences en poids entre les séries ne seront pas si grandes que celles trouvées ci-dessus, parce qu'on a eu soin de prendre des feuilles qui diffèrent beaucoup en poids.

En voici la preuve. Des 10 plantes déjà indiquées 20 (et aussi une fois 50) séries des feuilles 3—7 ont été cueillies à différents moments:

Numéro de la plante.	Poids de 20 séries de feuilles (3—7) séchées sur de la chaux vive.			Poids de 20 séries (3—7) calculés de 50 séries de feuilles, séchées sur de la chaux vive.
1	1.73 gr.	1.47 gr.	1.57 gr.	1.70 gr.
2	2.04 „	2.— „	2.18 „	2.02 „
3	1.78 „	1.65 „	1.84 „	1.75 „
4	1.90 „	1.92 „	1.77 „	1.92 „
5	1.32 „	1.49 „	1.45 „	1.35 „
6	1.82 „	1.72 „	1.68 „	1.84 „
7	1 91 „	1.77 „	1.79 „	1.97 „
8	1 57 „	1.69 „	1.55 „	1.50 „
9	1.60 „	1.55 „	1.47 „	1.73 „
10	1 80 „	1.52 „	1.92 „	1.81 „

La teneur en alcaloïde de ces échantillons peut être déterminée approximativement par la méthode colorimétrique, en faisant usage d'une solution d'une teneur connue. On peut se procurer cette solution en traitant comme les autres un échantillon de feuilles, dont la teneur en alcaloïde a été déterminée par la méthode ordinaire. Par addition d'acide chlorhydrique de 0.025 % on obtient des solutions de teneur différente.

On a obtenu les résultats suivants:

Numéro de la plante.	Poids de 20 séries de feuilles (3—7) séchées sur de la chaux vive.	Pour-cents d'alcaloïde trouvés.
1	1.73	1.50
2	2.04	1.75
3	1.78	1.75
4	1.90	1.50
5	1.32	2.80
6	1.82	1.50
7	1.91	1.50
8	1.57	2.20
9	1.60	1.80
10	1.80	1.50

Le numéro 5, dont la feuille est la plus petite, a la teneur la plus grande en alcaloïdes. Comme nous l'avons cependant déjà indiqué, le profit qu'on peut tirer d'une plante ne dépend pas seulement des pour-cents en alcaloïdes, mais aussi de la quantité et du poids des feuilles.

Quantité et poids des feuilles produites.

Pour comparer la quantité et le poids des feuilles produites par différentes plantes, on doit partir d'un état qui est le même pour toutes les plantes. On a choisi l'état dans lequel celles-ci ne possèdent pas de feuilles. Elles ne sont pas cependant toutes dans une condition égale, parce

qu'elles ne forment pas un nombre égal de scions. Les plantes étant de nouveau feuillées, les feuilles sont cueillies avec les scions formés; ensuite le nombre des scions et des feuilles est compté et le poids de celles-ci est déterminé. Voici le résultat.

Numéro de la plante.	Feuilles + scions.		Nombre des scions.	Nombre des feuilles.
	Fraichement cueillis.	A l'état sec.		
1	190 gr.	40.7 gr.	433	2611
2	323 „	74.5 „	419	4610
3	216 „	39.4 „	317	3204
4	455 „	108.— „	709	6536
5	254 „	55.— „	497	5124
6	294 „	54.— „	661	4456
7	187 „	41.— „	249	2596
8	377 „	76.8 „	437	5367
9	265 „	49.— „	400	4720
10	260 „	54 — „	431	3095

Il est impossible de comparer sans plus les plantes qui possèdent un nombre différent de scions; il va sans dire, qu'une plante avec un plus grand nombre de scions formera, quand elle ne croît pas plus lentement, aussi un plus grand nombre de feuilles et par conséquent un plus grand poids de celles-ci à l'état sec. Dans ce raisonnement on fait abstraction des sels inorganiques qui sont nécessaires pour la formation des substances organiques. Donc dans le cas où toutes les plantes croîtraient également vite, il y aurait un rapport constant entre le nombre des feuilles ainsi que le poids de celles-ci à l'état sec et le nombre des scions, pourvu que les circonstances fussent aussi égales que possible. Il sera donc possible de voir si les plantes croissent également vite, en les plaçant en file selon le nombre de leurs scions:

Numéro de la plante	Nombre des scions.	Substance sèche.	Nombre des feuilles.
4	709	108 gr.	6536
6	661	54 „	4456
5	497	55 „	5424
8	437	76.8 „	5367
1	433	40.7 „	2611
10	431	54.— „	3095
2	419	74.5 „	4610
9	400	42.— „	4720
3	317	39.4 „	3204
7	249	41.— „	2596

Les plantes 8 et 2 ont produit une quantité de substance sèche plus grande que leurs voisines, non seulement que celles avec un nombre plus petit de scions, mais celles aussi avec un nombre plus grand. Le nombre des feuilles produites donne le même résultat, surtout pour ce qui concerne le numéro 8, moins pour 2. La cause en doit être cherchée peut-être dans la grandeur de la feuille du sommet; quand celle-ci est très petite, elle n'est pas comptée. Ces expériences ont été répétées avec ces dix plantes.

Numéro de la plante.	Nombre des scions.	Substance sèche.	Nombre des feuilles.
4	889	31.5 gr.	3600
6	700	27.— „	2960
5	600	18.— „	2410
8	553	20.5 „	2603
1	400	17.5 „	1700
10	381	16.6 „	1496
7	350	17.2 „	1510
2	300	16.2 „	2130
3	300	14.8 „	1400
9	240	16.2 „	1554

Il résulte aussi de ces expériences, que les plantes 8 et 2 croissent plus vite que leurs voisines, quoique le résultat ne soit pas aussi décisif que celui du premier tableau, parce que les plantes n'ont pas encore formé une si grande quantité de feuilles. Du premier tableau on peut voir, que 8 et 2 ont formé plus de substance sèche que les autres. Exception doit être faite cependant pour 4; on ne peut déduire ni du premier tableau ni du second si la plante 4 croît plus vite ou plus lentement que les autres. En répétant ces expériences, il sera possible d'obtenir aussi pour 4 un résultat décisif.

Ainsi il ressort de ces expériences, qu'il des différences en production d'alcaloïde entre les plantes de coca, et que la force végétative des plantes n'est pas égale. Maintenant reste à déterminer si, dans la génération suivante, les meilleures plantes garderont leurs excellentes propriétés.

Buitenzorg (Java), Juillet 1907.

Bromuration et nitration de phénols méta-substitués [1]),

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Il y a quelques années [2]) j'ai démontré que le m-nitrophénol et le 3-5-dinitrophénol fournissent par nitration le tétra- et le penta-nitrophénol. Il en résulte que les groupes nitro en position méta n'empêchent pas l'introduction de trois autres groupes en position ortho et para par rapport au groupe OH.

J'ai tâché à présent d'augmenter ces deux cas avec quelques autres, et j'ai donc examiné la bromuration et la nitration de quelques phénols méta-substitués, c. a.

$C_6H_3 . OH . AzO_2$ (CH_3, OH, OCH_3, OC_2H_5, Cl, Br.) 1 . 3 . 5.

La plupart de ces corps étant inconnus jusqu'ici, j'ai dû les préparer d'abord.

Préparation des phénols m-substitués.

Le 5-nitro-m-crésol a été préparé déjà par NEVILE et WINTHER [3]). On se procure par réduction du 3-5-dinitrotoluène le 5-nitro-3-aminotoluène, et dans ce corps le groupe

---

[1]) Voir la communication à l'académie des Sciences d'Amsterdam du 29 Sept. 1906.

[2]) Ce Rec 21, 241 (1902).

[3]) Ber. 15, 2986 (1882).

AzH_2 est remplacé par OH suivant les indications de N. et W., ou en appliquant à la 5-nitro-m-toluidine la recette, qui a été donnée par BANTLIN [1]) pour obtenir le m-nitrophénol en partant de la m-nitraniline. Cette recette a été employée aussi pour la préparation des autres phénols m-substitués. On opère donc ainsi.

On dissout 5 gr. de 5-nitro-m-toluidine dans 10 c.c. d'acide sulfurique concentré et 30 c. c. d'eau, et l'on refroidit par de la glace. Ensuite on ajoute par petites portions une solution de 2.5 gr. de nitrite de sodium. La solution diazotée est versée dans 50 c. c. d'acide sulfurique dilué (10%), qui est chauffé au bain-marie. Il se dégage de l'azote et après une heure de chauffage on filtre pour éliminer un peu de résine. Après le refroidissement il se dépose un précipité floconneux qui est essoré à la trompe. Pour augmenter le rendement on épuise l'eau-mère avec de l'éther.

Le corps obtenu est purifié par recristallisation dans de l'eau ou de l'alcool dilué, et séché dans un exsiccateur sur de l'acide sulfurique. Il fond alors à 90°. La plupart des nitrophénols substitués a la propriété d'attirer de l'eau de l'atmosphère, ce qui abaisse notablement le pt. de f.

On prépare l'éther méthylique du 5-nitro-m-crésol en traitant le 5-nitro-m-crésol avec du sulfate diméthylique suivant les indications qu'a données M. VERMEULEN [2]) pour obtenir l'éther diméthylique de la 5-nitrorésorcine; donc: 5 gr. de 5-nitro-m-crésol sont traités avec 7 c. c. de sulfate diméthylique et 15 à 20 c. c. de soude caustique 5 N. Le corps obtenu est recristallisé dans de l'alcool; il forme des cristaux presque incolores, pt. de f. 70°.

L'éther méthylique de la 5-nitrorésorcine est préparé en partant de la méthoxynitraniline 1.3.5, et en appli-

---

[1]) Ber. **11**, 2100 (1878).

[2]) Ce Rec. **25**, 27 (1906).

quant la recette citée de BANTLIN, ou aussi facilement d'après les indications de M. VERMEULEN. [1]).

La combinaison obtenue est transformée en 5-nitrorésorcine par le chauffage avec de l'acide chlorhydrique de 30% pendant six heures à 165°. Après le refroidissement le tube contient des cristaux et une petite quantité d'une masse charbonneuse. On ajoute un peu de noir animal, on filtre et évapore au bain-marie pour chasser l'acide chlorhydrique. Le résidu est recristallisé dans de l'eau. Les cristaux obtenus sont séchés pendant deux heures à 105° pour éliminer l'eau; ils fondent alors à 158°.

On se procure ce corps aussi facilement en partant du dinitrophénol symétrique. Cette combinaison est réduite avec de l'hydrogène sulfuré en solution alcoolique [2]). Après la réduction on évapore l'alcool et recristallise le résidu dans de l'eau. On obtient alors des cristaux jaunes, pt. d. f. 165°, du 5-nitro-3-aminophénol.

Analyse. 0.156 gr. ont donné 25.2 c. c. d'Az à 21° et 764 mm.

Trouvé: Az 18.5; calculé pour $C_6H_6O_3Az_2$: 18.1.

Pour remplacer dans ce corps le groupe AzH_2 par OH il vaut mieux le dissoudre dans de l'acide chlorhydrique que dans de l'acide sulfurique. Ayant ajouté le nitrite de sodium, on chauffe pendant quelques minutes et ensuite on évapore au bain-marie. L'acide chlorhydrique étant chassé ainsi, on élimine le NaCl par un peu d'eau et recristallise le résidu dans de l'eau; il fournit de longs cristaux, pt. d. f. 158°, de la 5-nitro-résorcine, identique au corps décrit ci-dessus.

L'éther monoéthylique de la 5-nitrorésorcine est préparé en partant de l'éthoxynitraniline 1.3.5 [3]) suivant les recettes citées de BANTLIN ou de VERMEULEN. Après le refroidissement la solution se trouble, mais ne dépose pas de

---

[1]) Ce Rec. 25, 27 (1906).

[2]) Cf. ce Rec. 24, 43 (1905).

[3]) Ce Rec. 24, 44, (1905).

précipité floconneux; il faut donc épuiser la solution avec de l'éther. Le corps obtenu fond après recristallisation dans de l'eau à 80°.

L'éther méthylique du 3-chloro-5-nitrophénol prend naissance en substituant dans le 3-amino-5-nitranisol le groupe AzH_2 par Cl suivant SANDMEYER.

On dissout 5 gr. du 5-nitro-3-aminoanisol dans 20 c. c. d'acide chlorhydrique de 25% et 20 c. c. d'eau; on refroidit par de la glace et l'on ajoute par petites portions une solution de 2.5 gr. de $NaAzO_2$: la solution diazo est versée dans une solution bouillante de 3 gr. de chlorure de cuivre dans 20 c. c. d'acide chlorhydrique de 38%; une effervescence d'azote a lieu; on chauffe encore pendant une demi-heure au bain-marie et on dilue avec de l'eau; il se forme alors un précipité qui est recristallisé dans de l'alcool en ajoutant un peu de noir animal. Il se dépose des cristaux incolores au pt. d. f. 101°; le corps obtenu est le méthoxychloronitrobenzène 1.3.5. Ce corps a été préparé déjà par M. DE KOCK [1]) par l'action du méthylate de sodium sur le chlorodinitrobenzène 1.3.5; il a trouvé le pt. d. f. 91°.

Ce corps est saponifié par chauffage avec de l'acide chlorhydrique de 30% en tube scellé pendant 6 heures à 165°. Le phénol obtenu est purifié par dissolution dans une lessive de soude et par précipitation par de l'acide chlorhydrique, et un séchage à 105°. Il fond alors à 147°. On peut le purifier aussi par sublimation.

Analyse. 0.1208 gr. ont donné 0.1032 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 21,1; calculé pour $C_6H_4O_3AzCl$: 20.4.

C'est le 3-chloro-5-nitrophénol.

Le méthoxybromonitrobenzène 1.3.5 se prépare d'après SANDMEYER d'une manière tout à fait analogue à la combinaison chlorée.

---

[1]) Ce Rec. 20, 113.

On dissout 5 gr. de 3-amino-5-nitranisol dans 10 c. c. d'acide bromhydrique de 48% et 20 c. c. d'eau; on refroidit par de la glace et l'on ajoute 2.5 gr. de $NaAzO_2$; on verse la solution diazo dans une solution bouillante de 3 gr. de CuBr dans 15 c. c. d'acide bromhydrique de 48%, on chauffe encore pendant un quart d'heure, puis l'on verse dans l'eau. Le précipité est recristallisé dans de l'alcool bouillant; il fournit des cristaux incolores au pt. d. f. 88° du méthoxybromonitrobenzène 1 . 3 . 5.

Ce corps est saponifié avec de l'acide chlorhydrique, tout comme la combinaison chlorée analogue; on obtient alors le 3-bromo-5-nitrophénol au pt. d. f. 145° sous forme de cristaux jaune-clair. Aussi ce corps peut être purifié par sublimation; on obtient alors de minces cristaux, ayant l'odeur de l'iodoforme.

Analyse. 0.165 gr. ont donné 0.1432 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 36.9; calculé pour $C_6H_4O_3AzBr$: 3.67.

Le 3-5-dichlorophénol prend naissance par la substitution du groupe AzH_2 dans la 3-5-dichloro-aniline par OH; le dernier corps a été préparé en réduisant le dichloronitrobenzène 1 . 3 . 5 avec du fer et de l'acide sulfurique d'après les indications de M. Holleman [1]). On dissout 5 gr. de 3-5-dichloraniline dans un mélange de 10 c. c. d'acide sulfurique et 60 c. c. d'eau; on refroidit par de la glace et l'on ajoute une solution de 2,5 gr. de $NaAzO_2$. On verse cette solution dans 500 c. c. d'acide sulfurique dilué (1 : 10) et l'on chauffe pendant deux heures au bain-marie; après le chauffage on filtre, refroidit et épuise avec de l'éther.

On sèche l'éther avec du sulfate de soude anhydre, on chasse l'éther et distille le résidu. Le point d'ébullition du corps obtenu est de 233° à 757 mm.; le déstillat se solidifie bientôt et fond après recristallisation dans de l'essence

---

[1]) Ce Rec. 23, 365; 25, 186.

de pétrole à 68°. Les cristaux obtenus de 3. 5. dichlorophénol sont incolores; il se dissolvent facilement dans de l'alcool; ils ont l'odeur particulière des phénols halogénés.

Analyse. 0.121 gr. ont donné 0.214 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 43.7; calculé pour $C_6H_4OCl_2$: 43.6.

L'éther méthylique de ce phénol se forme par l'action du sulfate diméthylique suivant la recette de VERMEULEN l. c. (5 gr. de phénol, 7 c. c. de sulfate diméthylique et 20 c. c. de soude caustique aqueuse 5 N.) Le méthoxy-dichlorobenzène 1 . 3 . 5 prend bientôt naissance et est recristallisé dans de l'alcool; il fournit des cristaux incolores au pt. d. f. 39°. Il se dissout bien dans de l'essence de pétrole.

Analyse. 0.103 gr. ont donné 0.168 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 40.3; calculé pour $C_7H_6OCl_2$: 40.1.

Le 3-5-dibromophénol se prépare d'un manière tout à fait analogue à la combinaison chlorée en partant de la 3-5-dibromaniline, préparée d'après M. HOLLEMAN [1]). Le corps obtenu est recristallisé dans de l'essence de pétrole; il forme des cristaux incolores, pt. d. f. 81°, et répand l'odeur intense qui est propre aux phénols halogénés. La combinaison a déjà été préparée d'une autre manière par BLAU [2]) qui donne comme pt. d. f. 76.5°.

Son éther méthylique se prépare au moyen du sulfate diméthylique; il forme des cristaux incolores, qui fondent après recristallisation dans de l'alcool à 40°. BLAU [2]), qui a préparé ce corps par l'action du méthylate de sodium sur le tribromobenzène symétrique, donne le pt. d. f. 37°.

Analyse. 0.1322 gr. ont donné 0.1862 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 60.—; calculé pour $C_7H_6OBr_2$: 60.1.

---

[1]) Ce Rec. 25, 196 (1906.)
[2]) Monatshefte für Chemie 7, 630. BEILSTEIN Handbuch II 673.

Bromuration des phénols m-substitués.

On connaît déjà un assez grand nombre de cas où il a été prouvé, que les phénols m-substitués peuvent être bromurés par l'action de l'eau bromée, aussi facilement que le phénol lui-même. Les phénols décrits ci-dessus montrent la même propriété. On n'a qu'à les dissoudre dans de l'eau et ajouter un petit excés d'eau bromée pour introduire trois atomes de brome. Ces combinaisons se déposent comme des précipités floconneux; elles peuvent être recristallisées dans de l'alcool éthylique ou de l'alcool dilué, et forment des cristaux incolores. Le 5-nitro-m-crésol fournit ainsi le 2-4-6-tribromo-5-nitro-m-crésol, pt. d. f. 152°.

Analyse. 0.1022 gr. ont donné 0.1466 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 61.—; calculé pour $C_7H_4O_3AzBr_3$: 61.5

Par bromuration du méthoxynitrophénol 3.5.1, le 2.4.6. tribromo-5-nitro-3-méthoxyphénol prend naissance, pt. d. f. 108°.

Analyse. 0.107 gr. ont donné 0.1502 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 59.8; calculé pour $C_7H_4O_4AzBr_3$: 59.1.

L'éthoxynitrophénol 3.5.1 donne par l'action de l'eau bromée le 2-4-6-tribromo-5-nitro-3-éthoxyphénol, pt. d. f. 98°.

Trouvé: Br 56.6; calculé pour $C_8H_6O_4AzBr_3$: 57.1.

De la même manière résulte de l'action de l'eau bromée sur la 5-nitro-résorcine la 2-4-6-tribromo-5-nitrorésorcine, pt. d. f. 152°.

Trouvé: Br 40.5; calculé pour $C_6H_2O_4AzBr_3$: 40.8.

Le 3-chloro-5-nitrophénol est transformé en 2-4-6-tribromo-3-chloro-5 nitrophénol, pt. d. f. 143°, et le 3-bromo-5-nitrophénol fournit le 2-3-4-6-tétrabromo-5-nitrophénol, pt. d. f. 160°.

Analyse. 0.1312 gr. ont donné 0.2154 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 70.—; calculé pour $C_6HO_3AzBr_4$: 70.3.

Ensuite le 3-5-dichlorophénol m'a donné par l'action de

l'eau bromée le 3-5-dichloro-2-4-6-tribromophénol, pt. d. f. 183°, tandis que le 3-5-dibromophénol est transformé de la même manière en pentabromophénol, pt. d. f. 225°.

Trouvé: Br 82.3: calculé pour C_6HOBr_5: 81.8.

Le pentabromophénol est un corps déjà connu, obtenu par l'action du brome sur le 2-4-6-tribromophénol à 210° [1]), mais, à ce que je sais, ce corps n'avait pas encore été préparé de la manière indiquée ici.

D'une manière tout analogue dans le 3-5-dichlorophénol trois atomes de chlore sont introduits par l'action de l'eau chlorée. On obtient bientôt un précipité floconneux en ajoutant la quantité calculée d'eau chlorée à une solution aqueuse de 3-5-dichlorophénol.

Après recristallisation dans de l'alcool on obtient des cristaux incolores du pentachlorophénol, pt. d. f. 181°.

Trouvé: Cl 66.—; calculé pour C_6HOCl_5: 66.6.

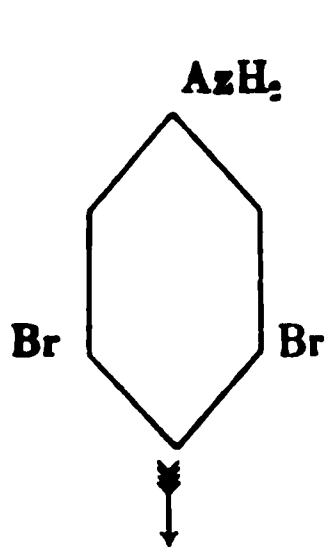
Ce corps a été préparé déjà selon une autre manière [2]).

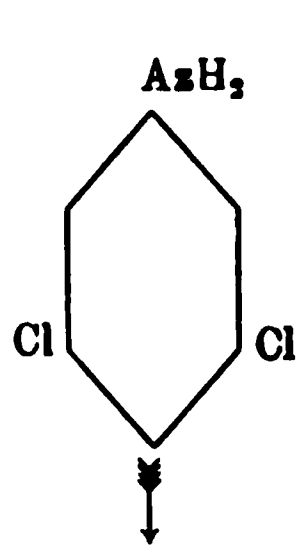
Remarque. Déjà en 1874 Körner avait observé que la 3-5-dibromaniline fournit par bromuration la pentabromaniline, tandis qu'en 1882 Langer avait démontré que par chloruration de la 3-5-dichloraniline la pentachloraniline prend naissance. J'avais été frappé de ce que cette méthode si facile pour obtenir des dérivés penta-substitués de l'aniline en partant des dérivés 3-5-substitués, n'avait pas été appliquée aux phénols. Ces réactions ont été exécutées à présent avec succès. On compare le schéme:

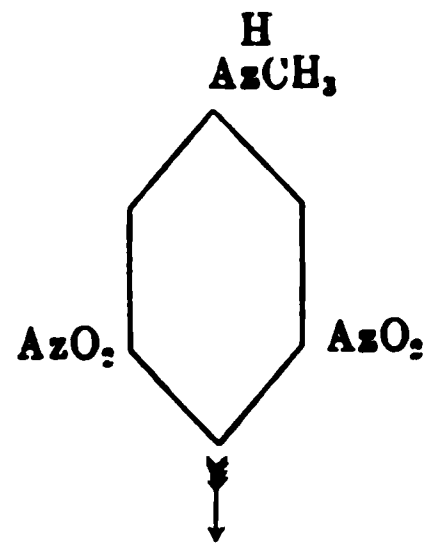
---

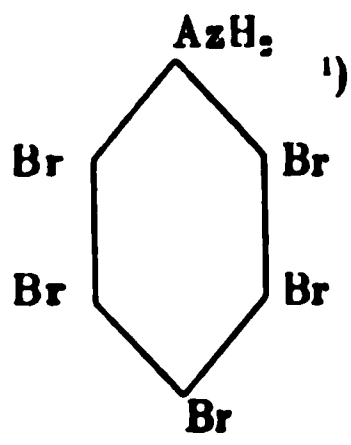
[1]) Beilstein. Handbuch II. 675. 3ième. éd.

[2]) Beilstein II 671. Supplément II 371.

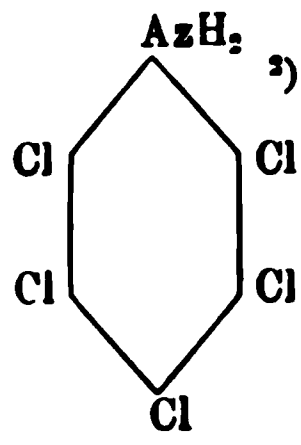




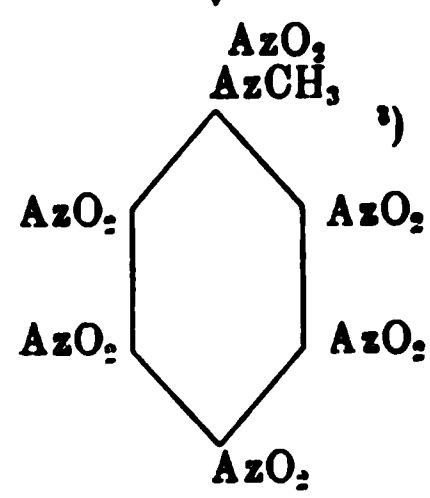




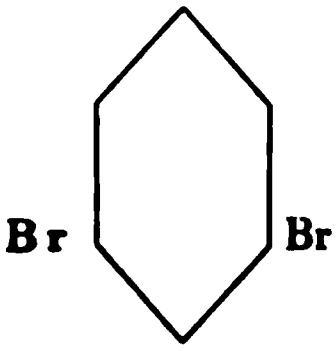
[1])

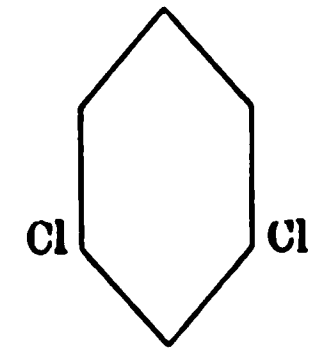


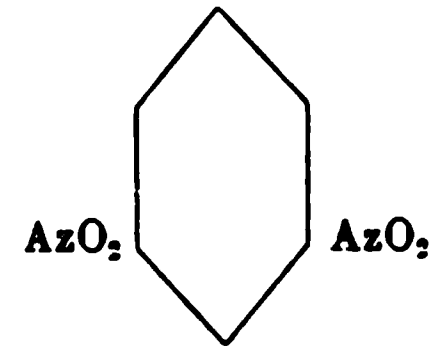
[2])

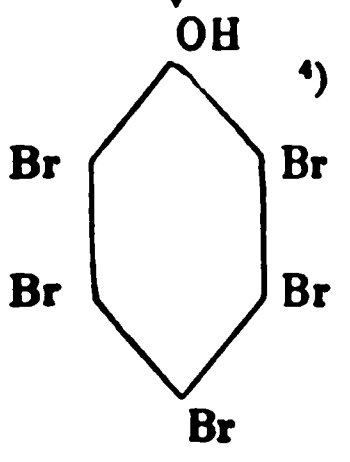


[3])

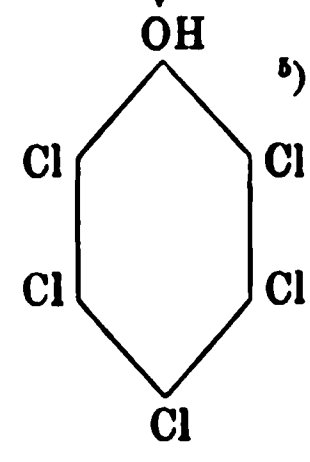




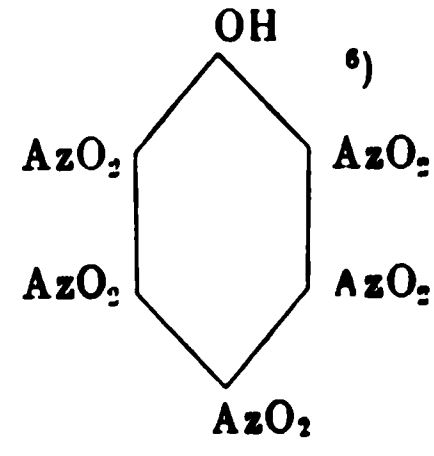




[4])



[5])



[6])

---

[1]) Körner. Gazz. chim. ital. 4, 368 (1874). Chem. Jahresber. 1875, 344.
[2]) Langer. Liebig's Ann. 215, 120. Ber. 15, 1330 (1882).
[3]) Blanksma. Ce Rec. 21, 266 (1902). (Pour protéger le groupe AzH_2 pendant la nitration le groupe CH_3 a été introduit).
[4]) et [5]) , Ce mémoire.
[6]) , Ce Rec. 21, 262.

D'abord l'expérience pour obtenir le pentachlorophénol en partant du 3-5-dichlorophénol ne m'avait pas réussi. L'eau chlorée que j'employai pour les premières expériences avait été préparée par l'action d'une solution de chlorate de sodium sur de l'acide chlorhydrique, et en dirigeant le chlore qui se dégage dans l'eau. Cependant le chlore qu'on obtient ainsi est trop impur pour le but en vue; il contient des oxydes de chlore qui transforment le 3-5-dichlorophénol en tétrachloroquinone (chloranile). En ajoutant cette eau chlorée à une solution aqueuse de 3-5-dichlorophénol, la solution se teint en jaune et bientôt se déposent les feuillettes jaune d'or de la tétrachloroquinone, qui sont peu solubles dans l'alcool, et fondent à 290°. C'est une méthode facile pour obtenir le chloranile en partant du 3-5-dichlorophénol; cependant si l'on désire préparer le pentachlorophénol, il faut employer de l'eau chlorée pure.

Nitration des phénols m-substitués.

La nitration des phénols m-substitués a été exécutée tout comme celle du m-nitrophénol et du 3-5-dinitrophénol qui ont fourni le tétra- et le pentanitrophénol [1]).

On dissout 2 gr. de 5-nitro-m-crésol par petites portions dans un mélange de 6 c. c. d'acide nitrique de 1.52 et 6 c. c. d'acide sulfurique concentré, tout en refroidissant par de la glace. Ensuite on chauffe prudemment pendant quelques minutes à 50° environ, et l'on met de côté le mélange pendant 3 à 4 heures. Il se dépose des cristaux incolores qui sont essorés sur de la laine de verre, séchés entre du papier buvard et recristallisés dans du chloroforme. On obtient ainsi de beaux cristaux incolores, au pt. d. f. 175°, qui sont le tétranitro-m-crésol. Les cristaux se dis-

[1]) Ce Rec. 21, 261 (1902).

solvent bien dans de l'eau et de l'alcool, donnant une solution jaune.

Analyse. 0.1742 gr. ont donné 30 c. c. d'Az à 21° et 755 mm.
Trouvé: Az 19.4; calculé pour $C_7H_4O_9Az_4$: 19.4.

En bouillant ce corps pendant sept heures avec de l'eau, le groupe AzO_2 5 est remplacé par OH; il se forme de l'acide nitreux et, après l'évaporation de l'eau, le résidu est recristallisé dans de l'eau ou du chloroforme et fond à 162°; c'est la trinitro-orcine qui a déjà été préparée selon une autre méthode [1]).

Le 5-nitrorésorcine fournit par l'action de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique la tétranitrorésorcine [2]), pt. f. d. 152°.

Analyse. 0.1072 gr. ont donné 18.5 c. c. d'Az à 21° et 755 mm.
Trouvé: Az 19.3; calculé pour $C_6H_2O_{10}Az_4$: 19.3.

En bouillant ce corps avec de l'eau pendant trois heures, on obtient la trinitrophloroglucine, le groupe nitro 5 étant remplacé par OH.

D'une manière tout analogue il résulte de la nitration de l'éther monométhylique de la 5-nitrorésorcine l'éther monométhylique de la tétranitrorésorcine, pt. d. f. 115°.

Analyse. 0.1062 gr. ont donné 16.7 c. c. d'Az à 21° et 766 m.m.
Trouvé: Az 18.1; calculé pour $C_7H_4O_{10}Az_4$: 18.4.

En traitant ce corps en solution alcoolique avec de l'am-

---

[1]) Beilstein. Handbuch II 694.

[2]) On trouve dans la littérature une tétranitrorésorcine, pt. d. f. 166° préparée par Henriques [1]) par nitration du 2-5-dinitrophénol. Beilstein [2]) qui a mentionné cette observation doute à bon droit de son exactitude. Je suppose que le corps obtenu a été une trinitrorésorcine impure, car le 2-5-dinitrophénol doit fournir par l'action de l'acide nitrique d'abord le tétranitrophénol, et ensuite par l'action de l'eau la trinitrorésorcine (acide styphnique) [3]).

[1]) Ann. der Chem. 215, 335.

[2]) Beilstein Handbuch II 926 (3e Ed.)

[3] Voir ce Rec. 21, 258.

moniaque, un groupe AzO_2 et le groupe OCH_3 sont remplacés par AzH_2 et l'on obtient le 3-5-diamido-2 4-6-trinitrophénol, pt. d. f. 270°, qui a été préparé déjà par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le pentanitrophénol [1]).

L'éther monoéthylique de la tétranitrorésorcine prend naissance par la nitration de l'éther monoéthylique de la 5-nitrorésorcine, tout comme la combinaison méthylique correspondante; ce corps fond à 110°.

Le 3-chloro-5-nitrophénol est transformé par la nitration selon la méthode indiquée en 3-chloro-2-4-5-6-tétranitrophénol, pt. d. f. 147°.

Analyse. 0.1144 gr. ont donné 0.054 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 11.7; calculé pour $C_6HO_9Az_4Cl$: 11.5

En bouillant ce corps avec une solution de carbonate de soude, le chlore et le groupe nitro 5 sont remplacés par OH, et l'on obtient la trinitrophloroglucine. Par l'action de l'ammoniaque et de l'aniline en solution alcoolique le 3-5-diamido-2-4-6-trinitrophénol, pt. d. f. 270°, et le 3-5-dianilido-2-4-6-trinitrophénol, pt. d. f. 205°, prennent naissance; ces corps ont aussi déjà été préparés en partant du pentanitrophénol [2]).

Le 3-bromo-2-4-5-6-tétranitrophénol se forme par la nitration du 3-bromo-5-nitrophénol; il fond à 157°, et fournit par l'action de ammoniaque, ou de l'aniline alcoolique, ou d'une solution aqueuse de carbonate de soude, les mêmes produits de réaction que la combinaison chlorée analogue.

Analyse. Trouvé: Br 22.6; calculé pour $C_6HO_9Az_4Br$: 22.7.

Par la nitration du 3-5-dichlorophénol résulte le 3-5-dichloro-2-4-6-trinitrophénol, pt. d. f. 135°.

Analyse. Trouvé: Cl 24 2; calculé pour $C_6HO_7Az_3Cl_2$: 23.8.

---

[1]) Ce Rec. **21**, 263.
[2]) L. c.

Le mélange des acides nitrique et sulfurique qui a déposé ces cristaux (qui sont essorés à la trompe) fournit pendant la nuit une quantité d'autres cristaux d'une couleur jaune-d'or; ils fondent après recristallisation dans de l'alcool ou du chloroforme à 245°. Ils ont tout à fait l'aspect du chloranile; peut-être est-ce une dichlorodinitroquinone. A cause de la petite quantité de ce corps, que j'ai eue entre les mains, je n'ai pu l'identifier.

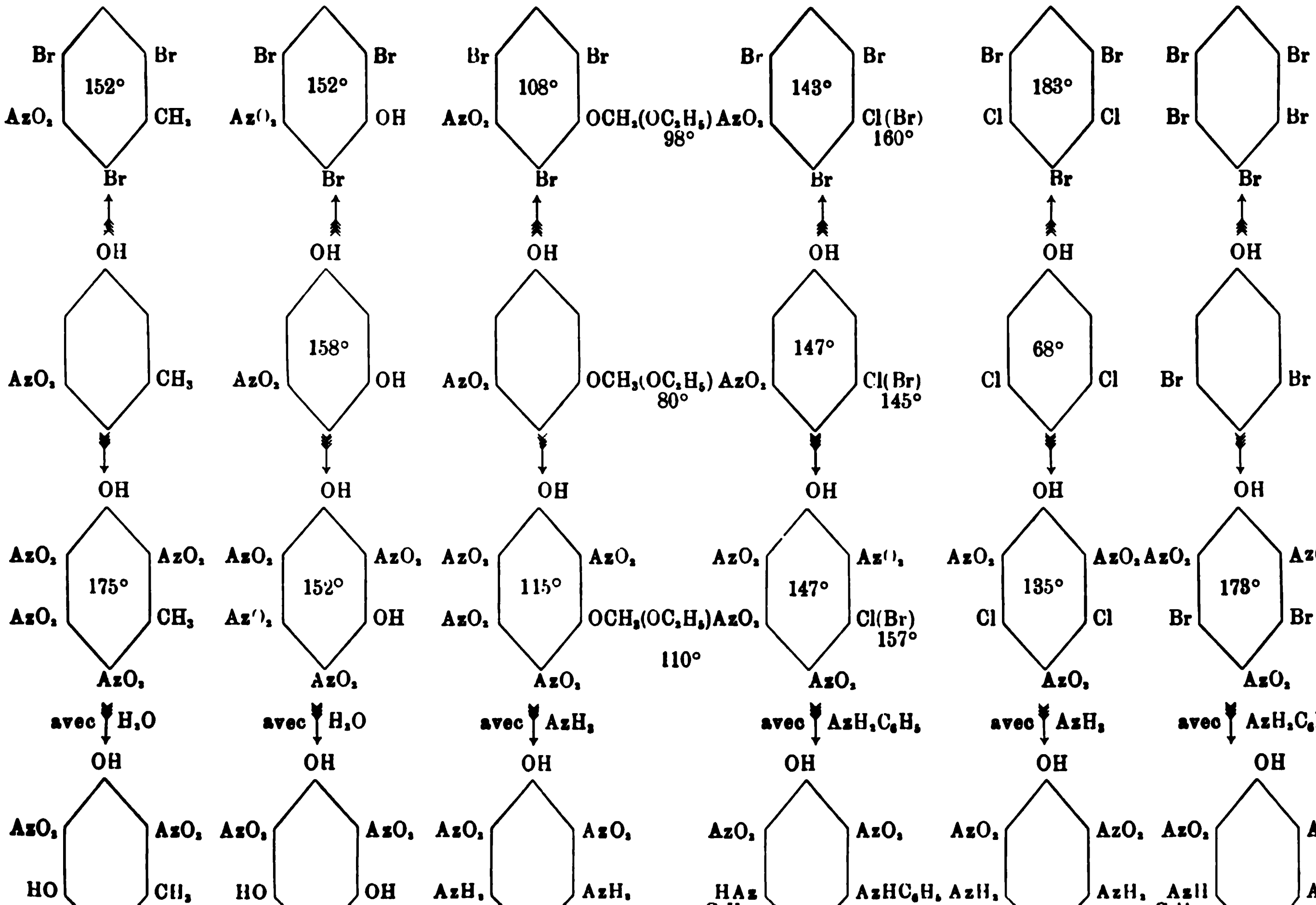
Le 3-5-dibromo-2-4-6-trinitrophénol qui prend naissance par la nitration du 3-5-dibromophénol fond à 173°.

Analyse. Trouvé Br 42.—; Calculé pour $C_6HO_7Az_3Br_2$: 42.3.

Dans ce corps et dans le dérivé chloré analogue, les atomes d'halogène sont mobiles; par l'action d'une solution aqueuse de carbonate de soude, ou d'une solution alcoolique d'ammoniaque, ou d'aniline, les mêmes produits de réaction ont été obtenus que ceux qu'a donnés le pentanitrophénol, et qui ont été cités ci-dessus.

Les produits de nitration des phénols m-substitués qui ont été mentionnés dans ce mémoire, et qui contiennent trois ou quatre groupes nitro, se déposent d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique sous forme de cristaux incolores. Cependant par l'action même d'une quantité minime d'eau ou d'alcool, ils se teignent en jaune. Puisqu'ils sont attaqués par l'action de l'eau et de l'alcool, il faut les recristalliser dans du chloroforme ou du tétrachlorure de carbone. Les corps obtenus ressemblent beaucoup à l'acide picrique; ils ont un goût amer et montrent une réaction acide; à cause de la présence de trois ou quatres groupes nitro, ils ont des propriétés explosives; ils teignent les tissus organiques en jaune; ils attaquent aussi la peau qui se durcit quelque temps après le contact, et prend l'aspect comme s'il avait été nitré par de l'acide nitrique.

Voici un aperçu des transformations réalisées (p. 38). Les corps inconnus jusqu'ici sont indiqués par leur point de fusion.


Br Br 152° AzO2 CH3 Br OH AzO2 CH3
Br Br 152° AzO2 OH Br OH AzO2 OH
Br Br 108° AzO2 OCH2(OC2H5) 98° Br OH AzO2 OCH3(OC2H5) 80°
Br Br 143° AzO2 Cl(Br) 160° Br OH AzO2 Cl(Br) 145°
Br Br 183° Cl Cl Br OH Cl Cl
Br Br Br Br OH Br Br
OH AzO2 AzO2 175° AzO2 CH3 AzO2 avec H2O OH HO HO CH3
OH AzO2 AzO2 152° Az'2 OH AzO2 avec H2O OH HO HO OH
OH AzO2 AzO2 115° AzO2 OCH3(OC2H5) AzO2 avec AzH3 OH AzH2 AzH2
OH AzO2 AzO2 147° Az'2 AzO2 Cl(Br) 157° 110° AzO2 avec AzH2C6H5 OH HAz AzHC6H5
OH AzO2 AzO2 135° Cl Cl AzO2 avec AzH3 OH AzH2 AzH2
OH AzO2 AzO2 178° Br Br AzO2 avec AzH2C6H5 OH AzH AzHC6H5

Nitration des éthers méthyliques des phénols m-substitués.

Ensuite j'ai exécuté encore la nitration de quelques éthers méthyliques de phénols m-substitués, pour voir l'influence de la substitution de l'atome d'hydrogène du groupe OH par CH_3.

L'éther diméthylique de la 5-nitrorésorcine fournit par la nitration avec de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique, et en opérant de la même manière que dans le cas des phénols correspondants, l'éther diméthylique de la trinitrorésorcine, pt. d. f. 193°.

Analyse. 0.160 gr. ont donné 22.2 c. c. d'Az à 20° et 755 mm.
Trouvé: Az 15.8; calculé pour $C_8H_7O_8Az_3$: 15.4.

Le méthoxynitrololuène 1-3-5 fournit de la même manière le méthoxytrinitrotoluène, pt. d. f. 139°.

Analyse. 0.130 gr. ont donné 19 cc. d'Az à 20° et 760 mm.
Trouvé: Az 16.9; calculé pour $C_8H_7O_7Az_3$: 16.4.

La constitution de ces deux corps n'a pas encore été fixée. Dans ces deux cas seulement deux groupes nitro ont été introduits.

Cependant les éthers méthyliques du 3-5-dichloro- et du 3-5-dibromophénol fournissent des dérivés trinitrés.

On dissout par petites portions 1 gr. de méthoxydichlorobenzène 1 . 3 . 5 dans un mélange de 5 c. c. d'acide nitrique de 1.52 et 5 c. c. d'acide sulfurique concentré, qui est refroidi par de la glace. Ensuite on chauffe pendant une heure au bain-marie, on refroidit et l'on verse dans l'eau. Le précipité est recristallisé dans de l'alcool éthylique; on obtient les cristaux incolores du méthoxy-dichlorotrinitrobenzène 1 . 3 . 5 . 2 . 4 . 6.

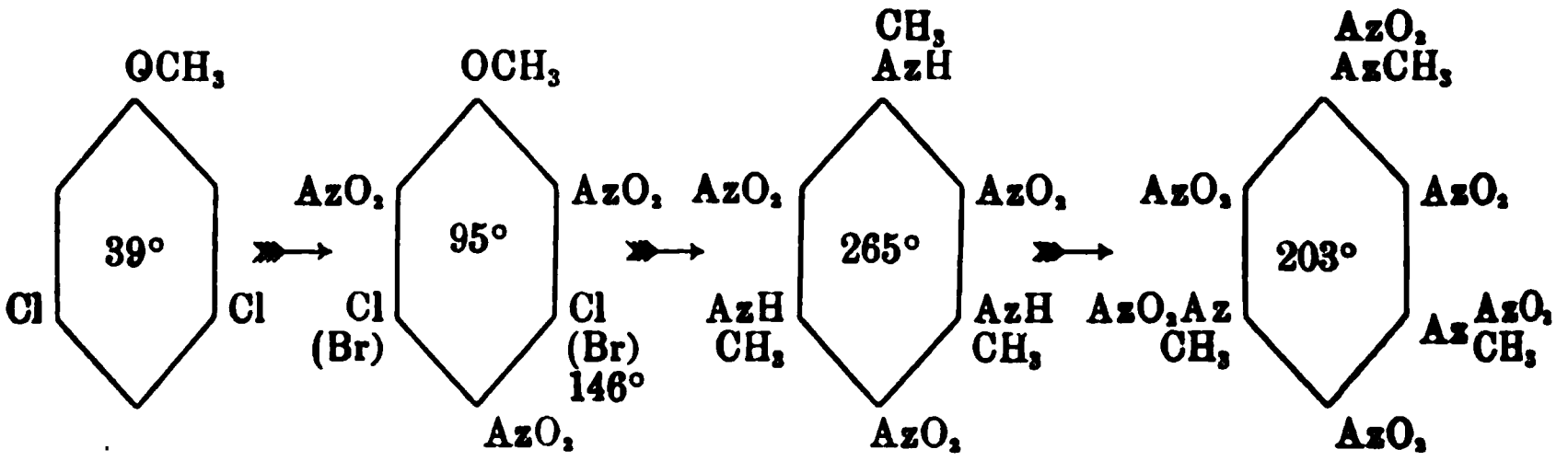
Analyse. 0.1106 gr. ont donné 0.100 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 22.3; calculé pour $C_7H_3O_7Az_3Cl_2$: 22.7.

Le dérivé bromé analogue est obtenu par la nitration du méthoxy-dibromobenzène 1.3.5. Aussi dans ce cas il faut chauffer au bien-marie pour introduire trois groupes nitro; par chauffage à 50° seulement deux groupes nitro sont introduits. Le méthoxy-dibromotrinitrobenzène 1.3.5.2.4.6 forme des cristaux incolores qui fondent après recristallisation dans de l'alcool éthylique à 146°.

Analyse. 0.101 gr. ont donné 0.096 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 40.4; calculé pour $C_7H_3O_7Az_3Br_2$: 39.3.

Ce corps et la combinaison chlorée analogue fournissent, par l'action de la méthylamine en solution alcooliqne à 165° pendant une heure, le 1.3.5 triméthylamido.2.4.6. trinitrobenzène au pt. d. f. 265°, qui forme des cristaux jaunes peu solubles dans l'alcool. Ce corps fournit par l'action de l'acide nitrique de 1.52 le 2.4.6. trinitro-1.3.5. triméthylnitraminobenzène, pt. d. f. 203° avec décomposition [1]).

On a donc:



On voit ainsi que les éthers méthyliques des phénols sont plus difficilement nitrés que les phénols eux-mêmes.

Résumé: Il a été préparé quelques phénols méta-disubstitués. Dans ces corps par l'action de l'eau bromée trois

---

[1]) Blanksma. Ce Rec. 23, 129 (1904.)

atomes de brome, et par l'action de l'acide nitrique de 1.52 et d'acide sulfurique trois groupes nitro ont été introduits en position ortho et para par rapport au groupe OH. Quand il se trouve dans les phénols m-substitués des atomes d'halogène, ou des groupes nitro en position 3 ou 5, ces atomes ou groupes deviennent mobiles après la nitration; ils sont alors facilement substitués par OH, AzH_2, $AzHC_6H_5$, etc.

Amsterdam, Septembre 1907.

Nitration du m-dibromo- et du m-dichloro-benzène symétrique,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Ayant exécuté il y a quelque temps la nitration du nitro-m-xylène symétrique [1]), j'ai étudié ensuite l'action de l'acide nitrique sur le m-dibromo- et le m-dichloronitrobenzène symétrique, pour comparer l'influence du brome, du chlore et du groupe CH_3 sur la nitration dans ces corps. Par cette recherche j'ai pu démontrer, que de ces trois corps le 5-nitro m-xylène est le plus facilement nitré, car il fournit par l'action d'un mélange des acides nitrique et sulfurique directement deux trinitro-m-xylènes, tandis que le dibromo- et le dichloronitrobenzène symétrique ne donnent dans ce cas que des dérivés dinitrés.

Nitration du m-dibromonitrobenzène symétrique.

Le m dibromonitrobenzène sym. fut préparé en partant de la p-nitraniline. On introduisit dans ce corps deux atomes de brome et ensuite on élimina le groupe AzH_2 [2]). On dissout 20 gr. de dibromo-p nitraniline dans 75 c. c. d'acide sulfurique concentré et 25 c. c. d'eau. On refroidit par de

---

[1]) Ce Rec. **25**, 165 (1906).

[2]) HOLLEMAN. Ce Rec. **25**, 195 (1906).

la glace, on ajoute par petites portions une solution de 5 gr. de nitrite de sodium et ensuite on verse la solution dans 300 c. c. d'alcool éthylique bouillant. On bout encore pendant une demi-heure et ensuite on dilue avec de l'eau. Rendement 14 gr. de m-dibromonitrobenzène sym., pt. d. f. 106°.

Pour nitrer ce corps on opère comme suit:

On dissout 5 gr. de m-dibromonitrobenzène sym. dans 20 c. c. d'acide nitrique de 1.52 et 20 c. c. d'acide sulfurique concentré. On chauffe pendant une demi-heure au bain-marie; il se dépose une huile au fond de la fiole; cette huile se solidifie par le refroidissement. En versant la masse dans l'eau et en recristallisant le précipité qui se forme dans de l'alcool éthylique, on obtient les cristaux incolores au pt. d. f. 86° du dibromodinitrobenzène 1 . 3 . 4 . 5.

Analyse. 0.103 gr. ont donné 0.1166 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 48.1; calculé pour $C_6H_2O_4Az_2Br_2$: 49.—.

Pour fixer la constitution de ce corps on le traite avec de l'ammoniaque alcoolique dans un bain-marie en tube scellé pendant une heure. On obtient alors des cristaux jaunes au pt. d. f. 127°, qui sont la 4 . 6 . dibromo-2-nitraniline [1]).

Analyse. 0.0764 gr. ont donné 0.0959 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 53.3; calculé pour $C_6H_4O_2Az_2Br_2$: 54.—.

Il résulte que la groupe nitro, qui a été introduit par la nitration, est venu prendre la place 4, et que par l'action de l'ammoniaque alcoolique ce groupe a été remplacé par AzH_2.

Pour démontrer que la dibromo-nitraniline obtenue a bien la constitution indiquée, le groupe AzH_2 a été éliminé par diazotation (comme il a été indiqué ci-dessus pour la dibromo-p nitraniline). On regagne alors le dibromonitrobenzène 1 . 3 . 5 au pt. d. f. 106°, d'où l'on tire la conclusion que le groupe nitro 4 et non pas 5 a été remplacé par AzH_2 par l'action de l'ammonique alcoolique. En cou-

---

[1]) Beilstein, Handbuch II. 322.

sidérant que pendant la nitration du dibromonitrobenzène symétrique il peut se former le 1-3-dibromo-4-5-dinitrobenzène et aussi le 1-3-dibromo-2-5-dinitrobenzène, j'ai tâché d'isoler ce dernier corps des eaux-mères qui avaient déposé le premier. Cependant les eaux-mères ne déposent qu'une nouvelle quantité de dibromo-dinitrobenzène 1.3.4.5, et ensuite il reste un peu d'une huile résineuse.

Par l'action de l'acide nitrique de 1.52 sans addition d'acide sulfurique le m-dibromonitrobenzène sym. n'est que nitré lentement; même par le chauffage au bain-marie le corps reste intact pour la plus grande partie. On voit aussi dans ce cas la différence avec le 5-nitro-m-xylène, qui est nitré, déjà à froid, par l'acide nitrique de 1.52.

Ayant constaté que le dibromo-dinitrobenzène 1.3.4.5 contient un groupe nitro mobile, j'en ai préparé quelques dérivés.

Ainsi, en bouillant le corps avec de l'alcali caustique pendant deux heures, le groupe AzO_2 4 est remplacé par OH, et l'on obtient en acidulant avec de l'acide chlorhydrique des vapeurs rouges (de l'acide nitreux) et des cristaux jaunes du 4-6-dibromo-2-nitrophénol, pt. d. f. 117°, qui peut être purifié par distillation à la vapeur-d'eau [1]).

Aussi par l'action d'une molécule de méthylate de sodium en solution méthylalcoolique le groupe nitro 4 est remplacé par OCH_3, et l'on obtient l'éther méthylique du 4-6-dibromo-2-nitrophénol, pt. d. f. 76° Ce corps a été préparé déjà par KÖRNER [2]).

En traitant le dibromo-dinitrobenzène 1.3.4.5 en solution alcoolique au bain-marie pendant quelques minutes avec de la méthylamine, on obtient la 4-6-dibromo-2-nitrométhylaniline au pt. d. f. 100°, qui est identique au corps préparé par l'action du brome sur l'orthonitrométhylaniline [3]).

---

[1]) BEILSTEIN II, 698.

[2]) Gazz. chim. ital. 4, 372.

[3]) BLANKSMA. Ce Rec. 21, 272 (1902).

D'une manière tout à fait analogue on obtient par chauffage en solution alcoolique pendant une heure de l'aniline (2 mol.) avec le dibromo-dinitrobenzène 1.3.4.5 la 4-6-dibromo-2-nitro-diphénylamine. D'abord il se dépose une huile visqueuse; cependant après avoir chassé l'alcool et traité le résidu par de l'acide chlorhydrique dilué, on obtient des cristaux qui fournissent par recristallisation dans de l'alcool éthylique de beaux cristaux rouge-orangé au pt. d. f. 80°.

Analyse. 0.090 gr. ont donné 0.0928 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 43.9; calculé pour $C_{12}H_8O_2Az_2Br_2$: 43.—.

En ajoutant une solution de sulfure de sodium à la solution alcoolique du dibromo-dinitrobenzène 1.3.4.5 (1 mol. sur 2 mol.), la solution se colore en rouge, et il se dépose un précipité floconneux jaune, tandis qu'il se forme aussi du nitrite de sodium. En chauffant au bain-marie le précipité jaune fournit une masse visqueuse, qui se dissout facilement dans de l'acétone; mais après l'évaporation de l'acétone on obtient une résine jaune. Par dissolution dans de l'alcool éthylique chaud on obtient après le refroidissement une poudre jaune, qui fond à 90° environ. Il semble que la combinaison, qui est le 4-6-4′-6′-tétrabromo-2-2′-dinitrodiphénylsulfure, ne fournit que difficilement des cristaux, ce qui a été constaté aussi pour les sulfures préparés en partant du chloro- et du bromo-dinitrobenzène 1.3.4 et du dichloro-dinitrobenzène 1.2.4.5 [1]).

Analyse. 0.1092 gr. ont donné 0.040 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 5.—; calculé pour $C_{12}H_4O_4Az_2Br_4S$: 5.4.

En remplaçant le sulfure de sodium par le bisulfure, on obtient directement le 4-6-4′-6′-tétrabromo-2-2′-dinitrodiphénylsulfure. Ce corps se dépose bientôt en mélangeant le dibromodinitrobenzène et le bisulfure de sodium (2 mol. sur 1 mol.) en solution alcoolique. Le corps ne se dissout que difficilement dans de l'alcool éthylique bouillant, beaucoup

---

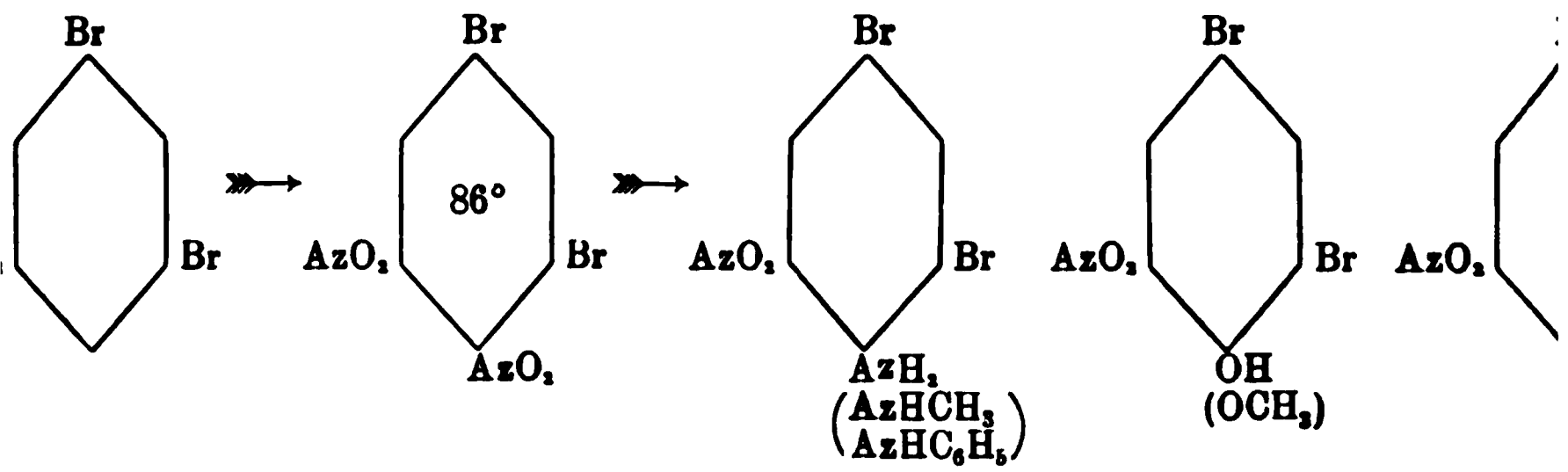
[1]) Ce Rec. 21, 421.

plus facilement dans de l'acétone ou du benzène, à chaud. Par recristallisation dans un mélange d'acétone et d'alcool on obtient des cristaux jaunes, luisants, pt. d. f. 207°.

Analyse. Trouvé: S 14.5; Calculé pour $C_{12}H_4O_4Az_2Br_4S_2$: 14.3.

En chauffant ce bisulfure pendant une heure au bain-marie avec de l'acide nitrique de 1.52, il est transformé en acide 4-6-dibromo-2-nitrosulfonique. On verse la solution dans de l'eau, on filtre pour éliminer le produit inattaqué, et on chasse l'acide nitrique par évaporation répétée au bain-marie. L'acide sulfonique, qui reste comme un liquide sirupeux, donne par neutralisation avec une lessive de soude des cristaux du sel de sodium.

On a donc:



Nitration du m-dichloro-nitrobenzène symétrique.

Le m-dichloro-nitrobenzène fut préparé tout comme le dérivé bromé analogue [1]). La nitration a été exécutée aussi comme pour la combinaison bromée. Pendant la nitration il se forme une huile qui nage sur le mélange des acides. Après le refroidissement on verse la solution dans l'eau, et recristallise le précipité dans de l'alcool éthylique.

On obtient les cristaux incolores du dichloro-dinitrobenzène 1 . 3 . 4 . 5, pt. d. f. 98°.

Analyse. 0.1320 gr. ont donné 0.1582 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 30.3; calculé pour $C_6H_2O_4Az_2Cl_2$: 30.—.

La présence du dichloro-dinitrobenzène 1 . 3 . 2 . 5 dans les eaux-mères n'a pas été observée. Seulement l'eau-mère

---

[1]) Voir Hollreman. Ce Rec. 23, 365 (1904) et ci-dessus pg. 42.

donne un peu d'une huile résineuse. Cette huile fournit par l'action de l'ammoniaque alcoolique un corps qui ne fond pas encore à 280°, et ne contient pas de chlore. Je suppose que pendant la nitration il s'est formé aussi un peu de trinitro-dichlorobenzène qui est resté dans l'eau-mère, et qui a fourni par l'action de l'ammoniaque alcoolique un dinitro-triaminobenzène qui a un pt. d. fusion très élevé. Le dichloro-dinitrobenzène 1.3.4.5 se comporte tout comme la combinaison bromée analogue. Il contient un groupe nitro mobile, qui se trouve dans la position 4. Par de l'ammoniaque alcoolique on obtient la 4-6-dichloro-2-nitraniline au pt. d. f. 102° [1]).

De même par le chauffage avec de l'alcali caustique on obtient le 4-6-dichloro-2-nitrophénol au pt. d. f. 124° [2]); par l'action du méthylate de sodium se forme l'éther méthylique du 4-6-dichloro-2-nitrophénol [2]) au pt. d. f. 44°; la méthylamine en solution alcoolique fournit la 4-6-dichloro-2-nitro-méthylaniline, pt. d. f. 80°, sous forme de cristaux rouge orangé.

Analyse: 0.1062 gr. ont donné 0.1386 gr. d'AgCl.

Trouvé: Cl 32.2; calculé pour $C_7H_6O_2Az_2Cl_2$: 32.1.

C'est aussi par ces réactions que la constitution du dichloro-dinitrobenzène 1.3.4.5 a été fixée; dans tous ces cas le groupe nitro 4, qui a été introduit pendant la nitration, a été remplacé par AzH_2, OH, OCH_3 ou $AzHCH_3$.

L'aniline en solution alcoolique fait naître la 4-6-dichloro-2-nitrodiphénylamine au pt. d. f. 72°, sous forme de cristaux jaunes, qui peuvent être facilement recristallisés dans de l'alcool éthylique.

Analyse. 0.1026 gr. ont donné 0.1010 gr. d'AgCl.

Trouvé: Cl 24.6; calculé pour $C_{12}H_8O_2Az_2Cl_2$: 25.—.

Par rapport au sulfure de sodium le dichloro-dinitrobenzène 1.3.4.5 se comporte tout à fait comme le dérivé

---

[1]) Beilstein II, 320.

[2]) Beilstein II, 695.

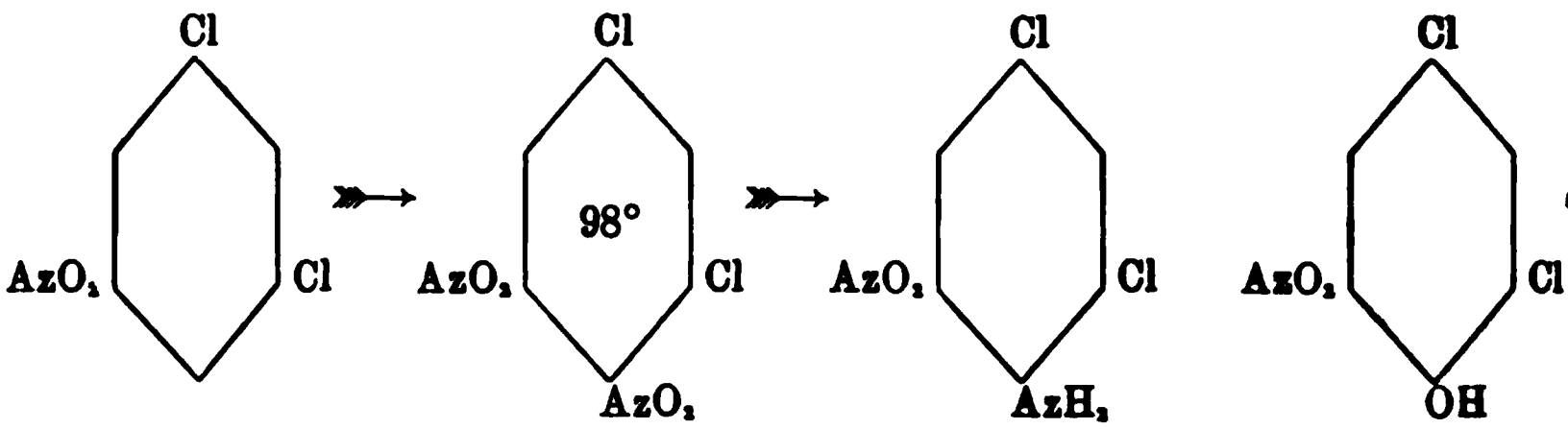
bromé. Aussi le corps qui se forme, le 4-6-4′-6′-tétra-chloro-2 2′-dinitro-diphénylsulfure, montre les mêmes propriétés que le dérivé bromé; il fond de 70° à 80°.

Par l'action du bisulfure de sodium on obtient facilement le 4-6-4′-6′-tétrachloro-2-2′-dinitro-diphényldisulfure qui forme des cristaux jaunes au pt. d. f. 190°.

Analyse. 0.1324 gr. ont donné 0.144 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 14.9; calculé pour $C_{12}H_4O_4Az_2Cl_4S_2$: 14.4.

Ce corps est peu soluble dans de l'alcool éthylique; il se dissout facilement dans de l'acétone ou du benzène à chaud. Par l'action de l'acide nitrique de 1.52 il se transforme en acide 4-6-dichloro-2-nitrosulfonique qui fournit un sel de sodium bien cristallisé.

On a donc:



Résumé. Le m-dibromo- et le m-dichloro-nitrobenzène symétrique (1.3.5) fournissent, par l'action de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique concentré, le dibromo- et le dichloro-dinitrobenzène 1.3.4.5.

Dans ces corps le groupe nitro en position 4 est mobile et a été remplacé par AzH_2, $AzHCH_3$, $AzHC_6H_5$, OH, OCH_3, S, S_2 et SO_3H.

Amsterdam, Septembre 1907.

Sur le trinitrophénétol 2.3.4 et quelques-uns de ses dérivés,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Il y a deux ans j'ai préparé le dinitrophénétol symétrique, qui m'a servi pour étudier la nitration et la réduction de ce corps [1]). Or, en traitant le trinitrobenzène symétrique avec de l'éthylate de sodium, le rendement en dinitrophénétol sym. n'était pas grand. J'ai tâché alors de préparer ce corps d'une autre manière. En supposant qu'il serait possible d'introduire dans l'acét-p-phénétidine deux groupes nitro en position 3 et 5 par rapport au groupe OC_2H_5, j'ai exécuté la nitration de ce corps. Cependant l'expérience a prouvé que les groupes nitro ne se rendent pas en position 3 et 5; en éliminant le groupe acétyle et ensuite le groupe AzH_2 du produit de nitration, on obtient un dinitrophénétol inconnu jusqu'ici; ce corps m'a fourni par nitration un nouveau trinitrophénétol dont quelques dérivés ont été préparés.

WENDER [2]) a démontré déjà, que l'acét-p-phénétidine fournit par nitration une dinitro-acét-p-phénétidine. J'ai préparé ce corps comme il suit:

On introduisit 2 gr. d'acét-p-phénétidine (la phénacétine

---

[1]) Ce Rec. **24**, 40 (1905).

[2]) Gazz. Chim. ital. **19**, 220.

du commerce) dans un mortier et l'on ajouta par petites portions 10 c. c. d'acide nitrique de 1.52 en agitant constamment avec un pilon. Pendant l'opération le mortier était refroidi par de la glace. Ensuite on versa la solution dans de l'eau; il se déposa un précipité floconneux, qui fut recristallisé dans de l'alcool éthylique. On obtint des cristaux jaunes, pt. d. f. 206°. Il faut qu'on ajoute l'acide nitrique à l'acét-p-phénétidine, car, si l'on dissout ce corps par petites portions dans de l'acide nitrique, on obtient un produit moins pur.

Le corps obtenu fut saponifié par de l'acide sulfurique concentré (5 gr. sur 40 gr. d'acide sulfurique), en ayant bien soin, comme il a été indiqué par Wender, de ne pas chauffer plus longtemps que 10 minutes, et que la température ne s'élève pas au-dessus de 100°, pour éviter toute résinification. En versant alors dans l'eau, on obtint les flocons jaune orangé de la dinitro-p-phénétidine, pt. d. f. 145°.

Wender indique que la dinitro-acét-p-phénétidine n'est pas attaquée par de l'acide chlorhydrique.

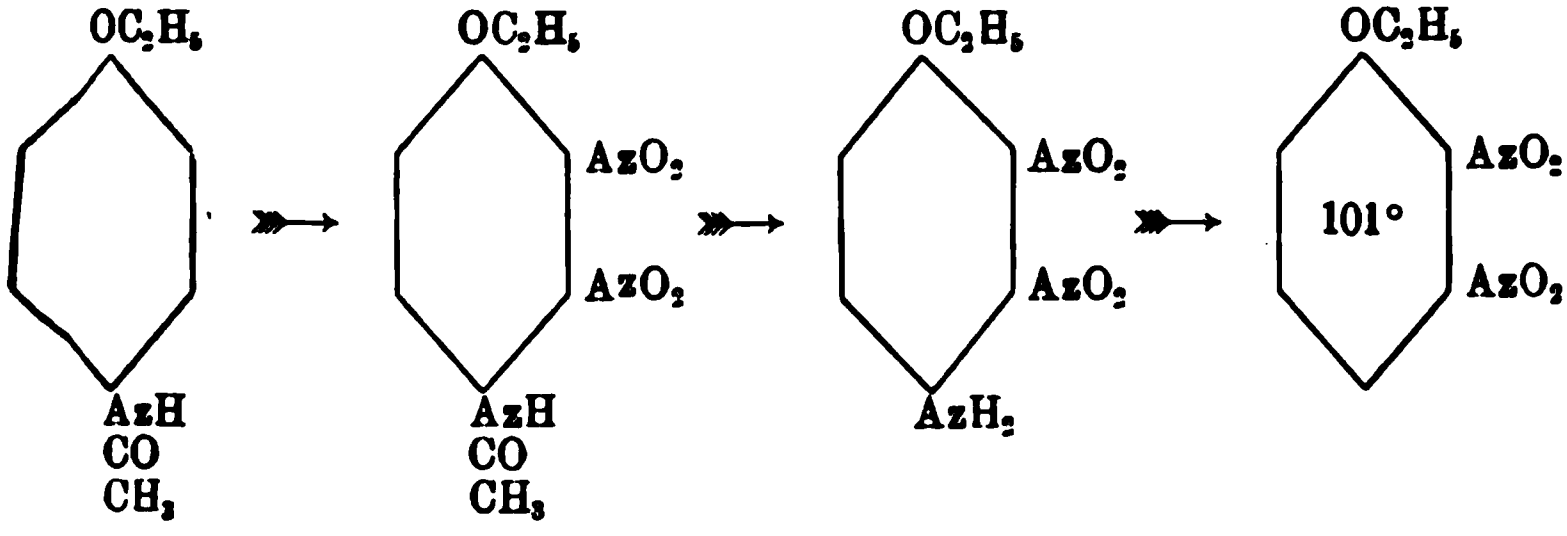
Je n'ai pu confirmer cette observation car, en bouillant 5 gr. de ce corps avec 30 c. c. d'acide chlorhydrique de 25 % pendant 4 heures, on obtient en diluant avec de l'eau les flocons orangés de la dinitro-phénétidine.

Pour transformer ce corps en dinitrophénétol on opère comme il suit.

On dissout 2 gr. de dinitro-p-phénétidine dans 20 gr. d'acide sulfurique concentré et 5 gr. d'eau; on refroidit par de la glace et l'on ajoute une solution de 1 gr. de nitrite de sodium par petites portions. Ensuite on verse la solution dans 100 c. c. d'alcool éthylique bouillant. Après avoir chauffé pendant 20 minutes, on refroidit et verse la solution dans de l'eau; il se sépare des flocons qui sont recristallisés dans de l'alcool éthylique et fournissent de belles feuillettes jaune-clair, pt. d. f. 101°, du 2-3-dinitrophénétol.

Analyse. 0.1234 gr. ont donné 14.1 c. c. d'Az à 17° et 771 m.m.
Trouvé: Az 13.5; calculé pour $C_8H_8O_5Az_2$: 13.2.

Ce corps a donc été préparé suivant le schème:



En chauffant ce corps pendant cinq heures dans un tube scellé à 150° avec de l'acide chlorhydrique de 30 %, on obtient le 2-3-dinitrophénol, pt. d. f. 144° [1]).

Par cette réaction il a été prouvé que dans le dinitrophénétol, pt. d. f. 101°, les groupes nitro se trouvent aux places 2 et 3.

Le 2-3-dinitrophénétol fournit par nitration un trinitrophénétol. On dissout un gramme de 2-3 dinitrophénétol dans 10 c. c. d'acide nitrique de 1.52 et ensuite l'on ajoute 10 gr. d'acide sulfurique concentré. On chauffe pendant un moment au bain-marie, on refroidit et verse la solution dans l'eau. Le précipité est recristallisé dans de l'alcool éthylique, et donne les cristaux incolores, pt. d. f. 117°, du 2-3-4-trinitrophénétol.

Analyse. 0.161 gr. ont donné 22.7 c. c. d'Az à 19° et 771 m. m.
Trouvé: Az 16.4; calculé pour $C_8H_7O_7Az_3$: 16.3.

La constitution de ce corps a été fixée comme il suit.

Il faut que le groupe nitro se soit introduit à la place 4 ou 6, car, si le groupe s'était rendu en position 5, on aurait dû obtenir le 2-3-5-trinitrophénétol, pt. d f. 80° [2]). Or, si le groupe nitro se trouve à 4 ou 6, on voit immédiatement que le groupe nitro 3 doit être mobile, parce qu'il se trouve alors sous l'influence, soit de deux groupes nitro en position ortho (dans le 2-3-4-trinitrophénétol), soit d'un groupe nitro en position ortho et d'un autre

---

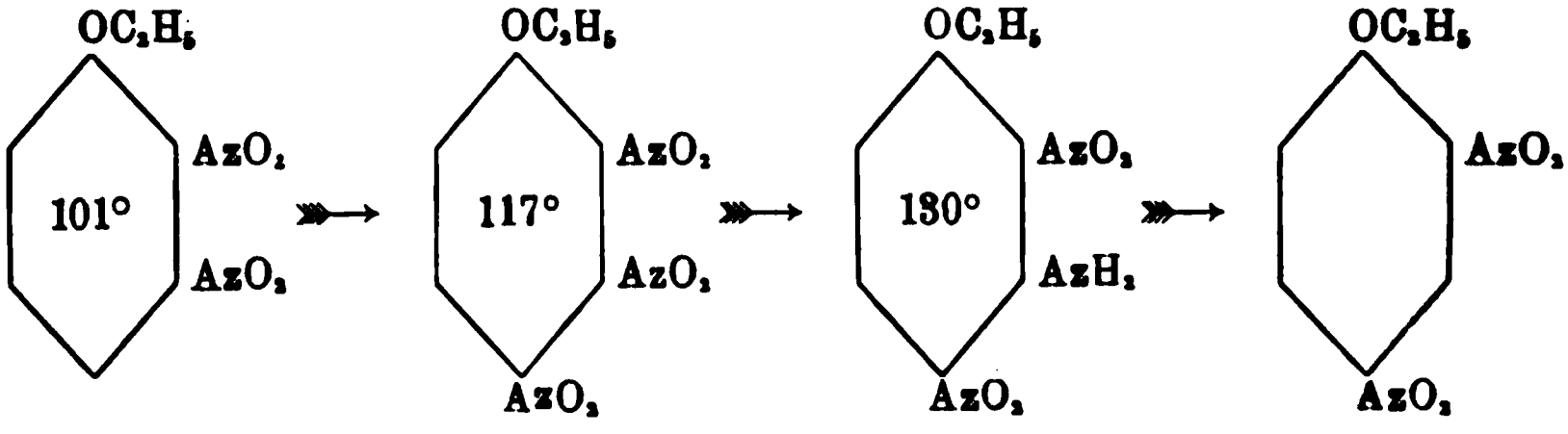
[1]) Bantlin Ber. **11**, 2104.
[2]) Ce Rec. **24**, 41 (1905).

en position para (dans le 2-3-6-trinitrophénétol.) Ce groupe nitro 3 devra donc être remplacé facilement par le groupe AzH_2 par l'action de l'ammoniaque alcoolique et ensuite, en éliminant ce groupe AzH_2 par diazotation, on doit obtenir le 2-6-dinitrophénétol, pt. d. f. 57°, ou le 2-4-dinitrophénétol, pt. d. f. 86°. L'expérience a fourni ce dernier corps, le trinitrophénétol a donc la constitution 2.3.4.

Pour remplacer dans le trinitrophénétol le groupe AzO_2.3 par AzH_2, on le dissout dans de l'alcool éthylique et l'on ajoute la quantité calculée d'ammoniaque alcoolique. La solution est chauffée pendant un quart d'heure au bain-marie. Il se dépose pendant le refroidissement des cristaux jaunes, qui sont recristallisés dans de l'alcool éthylique et fondent à 130°. Ce corps est la 2-4-dinitro-m-phénétidine $C_6H_2(OC_2H_5)(AzH_2)(AzO_2)_2$ 1.3.2.4.

Analyse. 0.132 gr. ont donné 21.5 c. c. d'Az à 19° et 762 m. m.
Trouvé: Az 18.7; calculé pour $C_8H_9O_5Az_3$: 18.5.

Par élimination du groupe AzH_2 de cette combinaison, tout comme il a été indiqué page 50, on obtient le 2-4-dinitrophénétol, pt. d. f. 86°; ce corps fournit par chauffage pendant deux heures à 200° avec de l'ammoniaque alcoolique la 2-4-dinitraniline, pt. d. f. 186°. On a donc:



En chauffant le trinitrophénétol pendant deux heures avec un excès d'ammoniaque alcoolique à 170°, non seulement le groupe AzO_2 en 3, mais aussi le groupe OC_2H_5 est remplacé par AzH_2, et l'on obtient la 2-4-dinitro-m-phénylènediamine, pt. d. f. 250° [1]).

[1]) Barr. Berichte 21, 1545.

Cette réaction a lieu aussi par le chauffage au bain-marie; cependant dans ce cas la réaction n'est pas complète, et l'on trouve aussi une grande quantité de dinitrophénétidine, pt. d. f. 130°.

En traitant le trinitrophénétol 2.3.4 (1 mol.) en solution alcoolique avec deux molécules de méthylamine au bain-marie, le méthylamino-dinitrophénétol $C_6H_2(OC_2H_5)(AzO_2)_2AzHCH_3$ 1.2.4.3 prend naissance. Ce corps se dépose sous forme de belles feuillettes jaunes, qui fondent à 147° après recristallisation dans de l'alcool éthylique.

Analyse. 0.1334 gr. ont donné 20.7 c. c. d'Az à 21° et 762 m. m.
Trouvé: Az 17.7; calculé pour $C_9H_{11}O_5Az_3$: 17.4.

Ordinairement, en remplaçant dans un corps amidé un atome d'hydrogène du groupe AzH_2 par le groupe CH_3, le point de fusion s'abaisse. Cependant dans ce cas on voit le contraire, la 2-4-dinitro-m-phénétidine fond à 130°, tandis que le méthylamino-dinitrophénétol fond à 147°.

En dissolvant ce dernier corps dans de l'acide nitrique de 1.52, l'acide nitrique se teint en rouge-brun; on chauffe pendant quelque minutes au bain-marie, on refroidit et verse la solution dans l'eau; il se dépose une masse visqueuse qui ne se solidifie que lentement, après un ou deux jours. La nitration a lieu plus facilement en employant un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Le corps obtenu se solidifie alors bientôt; dans tous les deux cas on obtient, après recristallisation dans de l'alcool méthylique, des cristaux incolores, pt. d. f. 98°, de l'éthoxy-trinitro-méthylnitraminobenzène $C_6H(OC_2H_5)(AzO_2)_3(AzAzO_2CH_3)$ 1.2.4.6.3. Ce corps a déjà été préparé par M. VAN ROMBURGH [1]) selon une autre méthode.

Analyse. 0.1046 gr. ont donné 19.1 c. c. d'Az à 19° et 762 m. m.
Trouvé: Az 21.—; calculé pour $C_9H_9O_8Az_5$: 21.1

En chauffant le méthylamino-dinitrophénétol pendant une

---

[1]) Ce Rec. 8, 276.

heure à 165° avec de la méthylamine en solution alcoolique, le groupe OC_2H_5 est remplacé par $AzH.CH_3$, et l'on obtient le di-méthylamino-dinitrobenzéne $C_6H_2(AzHCH_3)_2(AzO_2)_2$ 1.3.2.4 sous forme de cristaux jaunes, pt. d. f. 170°. On obtient le même corps en chauffant le trinitrophénétol 2.3.4 en solution alcoolique avec la quantité calculée (3 mol.) de méthylamine à 165°—170°.

Analyse. 0.1346 gr. ont donné 28.7 c. c. d'Az à 22° et 762 m. m.
Trouvé: Az 24.3; calculé pour $C_8H_{10}O_4Az_4$: 24.8.

Le corps obtenu est transformé facilement par l'action de l'acide nitrique de 1.52 en trinitro-m-phénylène-diméthyl-dinitramine, pt. d. f. 203° sous décomposition [1]).

Par l'action de l'aniline en solution alcoolique le trinitro-phénétol 2.3.4 est facilement transformé en anilido dinitro-phénétol $C_6H_2(OC_2H_5)(AzO_2)_2(AzHC_6H_5)$ 1.2.4.3, qui forme des cristaux jaunes luisants, pt. d. f. 125°.

Analyse. 0.135 gr. ont donné 16.5 c. c. d'Az à 21° et 762 m. m.
Trouvé: Az 13.9; calculé pour $C_{14}H_{13}O_6Az_3$: 13.8.

En traitant le trinitrophénétol 2.3,4 en solution éthyl-alcoolique absolue avec de l'éthylate de sodium, il se dépose bientôt du nitrite de sodium. Après évaporation de l'alcool on traite avec de l'eau pour éliminer le nitrite de sodium, et l'on recristallise le résidu dans de l'alcool. Par évaporation lente de l'alcool on obtient de très beaux et gros cristaux incolores, pt. d. f. 57°, de l'éther diéthylique de la 2-4-dinitro-résorcine $C_6H_2(OC_2H_5)_2(AzO_2)_2$ 1.3.2.4.

En exposant ces cristaux à la lumière du soleil, ils se teignent en rouge-rubis; dans l'obscurité la couleur des cristaux reste inaltérée. Il est bien possible que nous ayons affaire ici à une transformation en une autre modification [2]).

Analyse. 0.1222 gr. ont donné 11 c. c. d'Az à 20° et 760 m. m.
Trouvé: Az 11.—; calculé pour $C_{10}H_{12}O_6Az_2$: 10.9.

---

[1]) Van Romburgh. Ce Rec. 7, 4.

[2]) Cf. Hantzsch. Ber. 39, 1073 (1906).

En chauffant le diéthoxydinitrobenzène 1 . 3 . 2 . 4 pendant cinq heures avec de l'acide chlorhydrique de 80 % en tube scellé, le gaz qui s'échappe en ouvrant le tube brûle avec la flamme bordée de vert du chlorure d'éthyle. Après évaporation de l'acide chlorhydrique au bain-marie le résidu fournit par recristallisation dans de l'eau les aiguilles, pt. d. f. 142°, de la 2-4-dinitrorésorcine [1]), ce qui prouve la constitution de son éther diéthylique, décrit ci-dessus [2]).

Le diéthoxy-dinitrobenzène 1 . 3 . 2 . 4 fournit par l'action de l'acide nitrique de 1.52 ou par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique à froid après une heure le diéthoxy-trinitrobenzène 1 . 3 . 2 . 4 . 6 , pt. d. f. 121°. Ce corps a été préparé déjà par Stenhouse [3]).

Le trinitrophénétol, 2 . 3 . 4 est transformé par l'action du méthylate de sodium en solution méthylalcoolique en éthoxy-méthoxy-dinitrobenzène $C_6H_2(OC_2H_5)(OCH_3)(AzO_2)_2$ 1 . 3 . 2 . 4. Après évaporation de l'alcool méthylique et élimination du nitrite de sodium formé par de l'eau, on recristallise le résidu dans de l'alcool éthylique. On obtient alors des cristaux incolores, pt. d. f. 69°, qui se teignent en rouge-brun par l'exposition à la lumière du soleil; dans l'obscurité ils restent incolores.

Analyse. 0.130 gr. ont donné 13.7 c. c. d'Az à 22° et 760 m. m.
Trouvé: Az 11.6; calculé pour $C_9H_{10}O_6Az_2$: 11.6.

En dissolvant ce corps dans un mélange d'acide nitrique de 1.52 et d'acide sulfurique on obtient, en versant après quelques minutes le mélange dans de l'eau, le méthoxy-éthoxy-trinitrobenzène 1 . 3 . 2 . 4 . 6, pt. d. f. 92°, sous

---

[1]) Beilstein. Handbuch II, 924, 3e éd.

[2]) On trouve dans le Handbuch de Beilstein, II, p. 925, un éther diéthylique de la 4-6-dinitrorésorcine. pt. d. f. 75°, préparé par Aronheim, Ber. 12, 32, par l'action de l'acide nitrique sur l'éther diéthylique de la nitrosorésorcine. Dans le Ergänzungsband II, p. 568, on trouve que l'éther diéthylique de la 4-6-dinitrorésorcine fond à 133°. Le corps préparé par Aronheim a été probablement un mélange des éthers diéthyliques de la 2-4- et de la 4-6-dinitrorésorcine.

[3]) Ann. Chem. 141, 226.

forme de cristaux incolores, qui deviennent rouges en les exposant à la lumière.

Analyse. 0.1326 gr. ont donné 17.2 c. c. d'Az à 22° et 760 m.m.
Trouvé: Az 14.7; calculé pour $C_9H_9O_8Az_3$: 14.6.

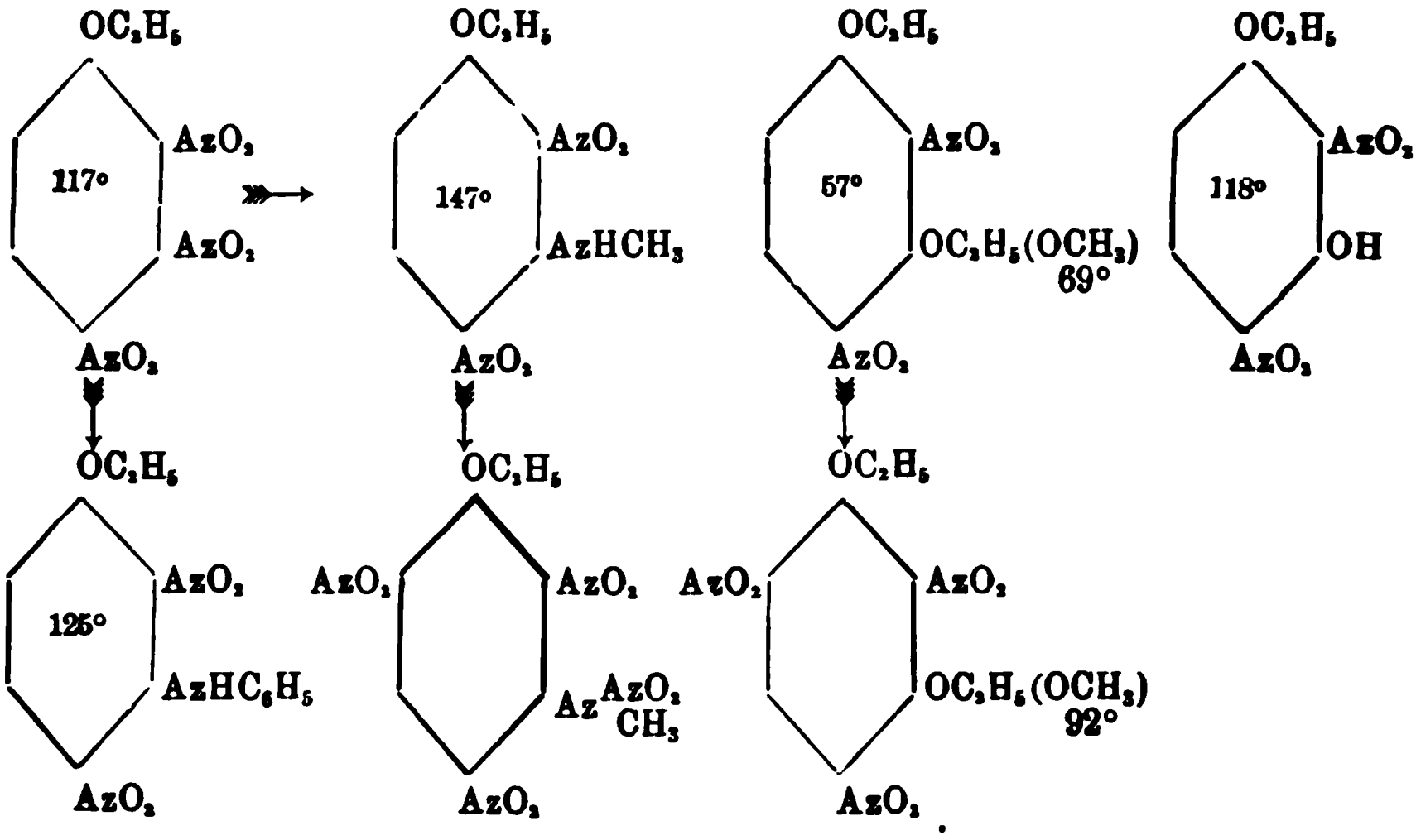
Pour fixer la constitution de ce corps on le traite en solution alcoolique avec de l'ammoniaque ou de la méthylamine. Il se forme immédiatement un dépôt cristallin du diamidotrinitrobenzène 1 . 3 . 2 . 4 . 6, pt. d. f. 280°, ou du diméthylamino·trinitrobenzène 1 . 3 . 2 . 4 . 6, pt. d. f. 240° [1]).

Ensuite j'ai traité encore le trinitrophénétol avec du carbonate de soude en solution aqueuse. Après trois heures de chauffage sur une flamme nue, on évapore l'eau et traite avec de l'acide chlorhydrique. Il se dégage de l'acide nitreux; le résidu est recristallisé dans de l'alcool dilué et fournit les cristaux jaune clair, pt. d. f. 118°, de l'éther monoéthylique de la 2-4-dinitrorésorcine $C_6H_2(OC_2H_5)(OH)(AzO_2)_2$ 1 . 3 . 2 . 4.

Par exposition à la lumière du soleil ce corps ne se colore pas en rouge.

Analyse. 0.1266 gr. ont donné 13.8 c. c. d'Az à 24° et 760 m. m.
Trouvé: Az 12.2; calculé pour $C_8H_8O_6Az_2$: 12.2.

On a donc:



[1]) Van Romburgh. Ce Rec. 7, 4.

Les corps inconnus jusqu'ici sont indiqués par leurs points de fusion.

Résumé. La p-acétphénétidine (phénacétine) fournit par l'action de l'acide nitrique de 1.52 la 2-3-dinitro-p-acétphénétidine. Ce corps est transformé par élimination du groupe acétyle (saponification) et ensuite du groupe amido (diazotation) en 2-3-dinitrophénétol, pt. d. f. 101°, qui fournit par nitration avec de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique le 2-3-4-trinitrophénétol, pt. d. f. 117°. Ce dernier corps contient un groupe nitro mobile en position 3, qui a été remplacé par AzH_2, $AzHCH_3$, $AzHC_6H_5$, OH, OCH_3 et OC_2H_5.

J'apporte ici tous mes remercîments à M. DE OUDE qui m'a prêté son habile secours.

Amsterdam, Septembre 1907.

Recherches sur les corps, qui jouent un rôle dans la synthèse de l'acide salicylique,

PAR *M.* J. MOLL VAN CHARANTE.

La communication de LOBRY DE BRUYN, aussi de la part de M. TYMSTRA, à l'académie des sciences à Amsterdam [1]), et plus tard leur mémoire dans ce Recueil [2]) me firent entreprendre les recherches, dont je vais communiquer les résultats.

Leur interprétation et surtout les preuves, qu'ils avançaient pour la rendre acceptable, ne me satisfaisant pas, et m'ayant formé une autre idée de la réaction, par suite d'autres travaux, je fis quelques essais dans cette direction.

Selon mon interprétation il faut admettre la transition du phénate de sodium en phénylcarbonate de sodium [3]), lequel, à l'aide d'une molécule de phénate de sodium seulement, peut se tranformer en salicylate de sodium. Pour

---

[1]) Acad. des Sciences, Amsterdam, le 28 Mai 1904.

[2]) Rec. 23, p. 385; voir aussi BB. 38 (1905), p. 1375.

[3]) Ici j'ai supposé, que le phénylcarbonate de sodium ait en effet la composition qu'on lui donne ordinairement. Pourtant il reste étrange, qu'une molécule de phénate de sodium tout à fait sec se décompose à la température ordinaire sans dissolvant pour s'ajouter à une molécule d'anhydride carbonique. Ne serait-il pas possible, qu'on ait ici une combinaison du phénate de sodium avec de l'anhydride carbonique analogue à celle du phénol avec l'acide carbonique? (Ann. 148, p. 49 Journ. Pr. (2) 25 p. 464.)

cela un produit d'addition du phénate de sodium au phénylcarbonate de sodium ou bien, ce qui est la même chose, un produit d'addition de deux molécules de phénate de sodium à une molécule d'anhydride carbonique $C_6H_5OC(ONa)_2OC_6H_5$ pourrait être le corps, qui subit d'abord une transposition moléculaire en dérivé salicylique

$$C_6H_4\begin{cases} OH \\ ONa \\ CONa \\ OC_6H_5 \end{cases},$$

qui se dédouble ensuite soit en salicylate et phénate de sodium ou bien en phénol et salicylate de sodium basique.

En partie cette idée est aussi acceptée par M. Claisen [1]), et confirmée par des observations plus anciennes de divers chimistes.

Ainsi W. Hentschel [2]) pense que le phénylcarbonate de sodium ne peut donner d'acide salicylique qu'avec une seconde molécule de phénate de sodium. Ayant une autre opinion sur cette réaction, R. Schmitt [3]) prouva expérimentalement que du phénylcarbonate de sodium chauffé pendant quelques heures dans un tube scellé à 120—130° se transforme presque quantitativement en salicylate de sodium; mais puisque le phénylcarbonate de sodium chauffé se décompose en anhydride carbonique et phénate de sodium, ce dernier corps doit être présent dans la réaction. Mon interprétation repose aussi sur la réaction, qui se produit entre le phénylcarbonate d'éthyle et le phénate de sodium en les chauffant [4]). Ici il se forme du phénétol à côté du salicylate de sodium: $C_6H_5OCOOC_2H_5 + NaOC_6H_5 =$

$$\left(\begin{matrix} ONa \\ C_6H_5OCOC_6H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right) = C_6H_5OCOONa + C_6H_5OC_2H_5.$$ Le phé-

---

[1]) BB. 38 (1905), p. 714.
[2]) Journ. Pr. (2) 27, p. 43.
[3]) Journ. Pr. (2), 31, p. 407.
[4]) W. Hentschel, loc. cit., p. 43.

nyl-carbonate de sodium formé peut se transformer de nouveau en salicylate de sodium. Si une addition intermédiaire n'avait pas eu lieu, probablement le salicylate d'éthyle aurait pris naissance.

De même du salicylate de sodium et du phénétol se forment en chauffant du carbonate de phényle avec de l'éthylate de sodium. Ainsi:

$$C_6H_5OCOOC_6H_5 + NaOC_2H_5 = \left(\begin{matrix} ONa \\ C_6H_5OCOC_6H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} \right) =$$
$$C_6H_5OCOONa + C_6H_5OC_2H_5.$$

En outre R. Schmitt [1]) communique que dans la réaction en tubes scellés chauffés à 200° du phénate de sodium sur l'éthylcarbonate de sodium, il se forme du salicylate de sodium. Ainsi:

$$C_2H_5OCOONa + C_6H_5ONa = \left(\begin{matrix} C_6H_5OC(ONa)_2OC_2H_5 \\ COONa \\ C_6H_4 \\ OH \end{matrix} \right) + C_2H_5ONa.$$

Il existe aussi au nom du „Chemische Fabrik auf Aktien, vormals E. Schering" [2]), un brevet dans lequel il est dit: que du carbonate de phényle chauffé avec deux molécules de phénate de sodium donne du salicylate de sodium basique, du phénol et de l'éther phénylique. Il y aurait ici de même, d'abord une addition d'une molécule de phénate de sodium, suivie d'une séparation d'éther phénylique, et de nouveau il se serait formé du phénylcarbonate de sodium, qui donnerait avec une autre molécule de phénate de sodium, du salicylate de sodium, qui à son tour formerait du salicylate de sodium basique et du phénol, avec du phénate de sodium non encore entré en réaction.

Selon un autre brevet [3]) il se forme du salicylate de

---

[1]) Journ. Pr. (2) **31**, p. 404.
[2]) BB. **17** (1884) Ref. p. 455.
[3]) BB. **17** (1884) Ref. p. 454.

sodium et du phénol en fondant ensemble du carbonate de phényle, de l'hydroxyde de sodium en du phénate de sodium dans des quantités équimoléculaires. Par l'addition de l'hydroxyde de sodium et la séparation de phénol, le carbonate de phényle donne dans ces circonstances probablement du phénylcarbonate de sodium, qui se transforme de nouveau en salicylate de sodium.

J'essayai la première de ces indications, et je chauffai de 180—190°, dans un courant d'hydrogène sec, du carbonate de phényle avec une ou deux molécules de phénate de sodium. Bien qu'il se distillât une quantité considérable de phénol, je ne pouvais démontrer la présence ni de l'éther phénylique, ni de l'acide salicylique, ce qui s'accorde avec les observations de W. Hentschel [1]).

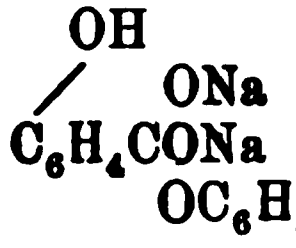
Afin d'explorer plus loin la transition du phénylcarbonate de sodium en salicylate de sodium, il faudrait diriger l'échauffement de manière à ce que la réaction ne finît pas, et qu'on eût la possibilité de trouver des produits intermédiaires. Selon R. Schmitt le phénylcarbonate de sodium se transforme quantitativement de 120—130° en tubes scellés en salicylate de sodium, et après la réaction on ne trouve pas de pression remarquable. Je me convainquis de la justesse de cette communication en chauffant en tubes scellés environ 11 gr. de phénylcarbonate de sodium à 120—130°. Après refroidissement il n'y avait pas de pression dans les tubes, et je trouvai une petite quantité de phénol (± 200 mgr.), ce qui est donc tout à fait d'accord avec ces observations.

Puisque Lobry de Bruyn et Tymstra trouvaient après un chauffement de longue durée à 100° un corps avec des propriétés très remarquables, mais ne donnaient pas de chiffres d'analyse dans les mémoires cités, il ne me semblait pas impossible que l'acide sodiumphénol-o-carbonique, qu'ils croyaient avoir obtenu, pût être le corps,

---

[1]) Journ. Pr. (2) 27, p. 44.

que je supposais prendre naissance par la transformation intramoléculaire de mon produit d'addition hypothétique



J'ai donc suivi la méthode de travail de L. DE B. et T. [1]).

Ces expériences préliminaires donnèrent des résultats tout autres que ceux qu'ils avaient obtenus; d'abord en ce sens qu'il y avait toujours une forte pression dans les tubes après le chauffage, pression causée par l'acide carbonique libre.

En admettant que le phénylcarbonate de sodium dans ces circonstances se dédouble en phénate de sodium et en acide carbonique, jusqu'à ce que la pression dans le tube soit devenue telle, qu'il y ait équilibre entre cette pression et la tension de dissociation du phénylcarbonate de sodium, et que le phénylcarbonate de sodium, stable sous cette pression, se transforme en salicylate de sodium, on aurait après la réaction des quantités équimoléculaires de phénate de sodium et d'acide carbonique. Ceux-ci se recombineraient en formant du phénylcarbonate de sodium, et ainsi il n'y aurait plus de pression dans le tube.

Afin de constater si cette supposition était juste, je laissai un tube chauffé fermé pendant quatre semaines, mais aussi après ce temps la pression était la même que dans les tubes ouverts directement après le refroidissement.

En admettant que le salicylate se forme par une réac-

---

[1]) Le phénylcarbonate de sodium fut formé par l'absorption de l'anhydride carbonique dans le phénate de sodium sec à la température ordinaire sous faible pression. Cependant, dans l'espoir de l'obtenir cristallisé et par conséquent dans un état offrant plus de garantie d'un corps pur, j'ai une fois dissout le phénate de sodium dans du phénol récemment distillé et maintenu à l'état liquide, soit par une douce chaleur, soit par l'addition d'un peu d'éther, et j'y ai fait passer un courant d'anhydride carbonique sec, mais je n'ai pas réussi.

tion directe de l'acide carbonique, devenu libre par l'échauffement, sur le phénate de sodium, on ne trouverait pas de pression dans le tube après l'échauffement, ou bien cette pression aurait disparu après quatre semaines. Par le résultat de cette expérience il est clair, que le phénate de sodium formé par le dédoublement du phénylcarbonate de sodium a disparu, ce qu'on pouvait expliquer par le produit d'addition admis par moi.

Ensuite je trouvai après l'échauffement une quantité non négligeable de phénol, et quand je mis le produit de l'échauffement en contact avec de l'acétone, il se dégagea de l'acide carbonique.

Ces expériences me firent croire que non seulement une partie du phénylcarbonate de sodium était restée non transformée, mais qu'en réalité il s'était formé du salicylate, quoiqu'en petite quantité, et que le traitement des produits de l'échauffement par l'acétone donnait lieu à une réaction avec l'un des corps présents en dégageant de l'acide carbonique.

Je supposai donc qu'on pouvait trouver dans les tubes, après le chauffage, les corps suivants: du phénylcarbonate de sodium non transformé; de l'acide carbonique; du salicylate de sodium et peut-être du salicylate basique; du phénol et les produits intermédiaires d'addition admis par moi.

Donc il me semblait important d'examiner d'abord séparément la conduite de ces corps, en tant qu'ils sont connus, avec de l'acétone et aussi celle du phénate de sodium.

Le phénate de sodium se dissout dans de l'acétone bouillante, dont en refroidissant se cristallisent des aiguilles de plusieurs centimètres de long et presque blanches, qui contiennent $1^1/_2$ molécules d'acétone. Dans le vide sur de l'acide sulfurique elles perdent cette acétone. A la température ordinaire seulement 0.1% de phénate de sodium se dissout dans de l'acétone.

Le phénylcarbonate de sodium développe avec de

l'acétone soigneusement séchée de l'anhydride carbonique avec une élévation faible de la température. La quantité monte jusqu'au tiers de celle qui est présente dans le phénylcarbonate de sodium, au moins quand on tient compte de la solubilité relativement grande de l'acide carbonique dans l'acétone. Dans l'acétone et aussi dans l'éther, quand après la réaction de l'acétone on extrait au moyen d'éther, on trouve une quantité de phénol correspondante à celle qu'on pourrait obtenir du phénylcarbonate de sodium employé. Un mélange des carbonates de sodium neutre et acide reste indissous, à peu peu ou tout à fait en quantités moléculaires. La transformation de 3 $C_6H_5OCOONa$ en 3 $C_6H_5OH + CO_2 + NaHCO_3 + Na_2CO_3$ exige deux molécules d'eau. Cependant les essais ayant été faits avec de l'acétone séchée très soigneusement, dans un appareil spécialement arrangé pour ce but, dans lequel ne pouvaient entrer ni humidité ni air humide, il faut bien supposer que cette eau ait pris naissance de l'acétone et alors il faut s'attendre à un produit de condensation de l'acétone, qui cependant ne put être trouvé avec les petites quantités, employées dans mes expériences.

La réaction extrêmement tumultueuse qui donne lieu à la formation de l'acide carbonique reste étrange, et on pourrait se demander si le corps, nommé d'ordinaire phénylcarbonate de sodium, n'est pas en effet seulement un produit d'absorption en quantités moléculaires d'anhydride carbonique par le phénate de sodium.

L'acétone dissout à la température ordinaire environ cinq fois son volume d'acide carbonique.

Le salicylate de sodium se dissout dans l'acétone, dont il cristallise par, ou sans, addition d'essence de pétrole en petites aiguilles, qui peuvent contenir une molécule d'acétone. Par différents dosages je constatai, que la quantité d'acétone varie d'une demie à une molécule entière. A 16° il se dissout dans à peu près 21 parties d'acétone.

Le salicylate de sodium basique fut obtenu en aiguilles fines et blanches, qui sont tout à fait insolubles dans l'acétone.

L'action de l'acétone sur ces corps étant maintenant connue, l'examen du phénylcarbonate de sodium chauffé pendant 100 heures fut répété. Cependant sans donner de meilleurs résultats. Une partie fut traitée avec de l'acétone dans le même appareil, qui avait été employé pour le phénylcarbonate de sodium. Une quantité de gaz carbonique fut recueillie, correspondant à une quantité de phénylcarbonate de sodium intact, s'élevant à peu près à 50—60% du produit de la réaction. Une autre partie fut extraite avec de l'éther, ce qui fournit à peu près 14% de phénol, pendant qu'à la fin on trouva encore 10% de salicylate de sodium. La grande quantité de phénol, qui est présente à l'état libre dans le phénylcarbonate de sodium chauffé, est étonnante, puisque le salicylate de de sodium basique n'a pas été trouvé et qu'elle ne peut donc pas être causée par la naissance de ce corps. Quoiqu'on puisse se figurer encore d'autres réactions qui peuvent avoir lieu pendant le chauffage, donnant p. e. de l'eau, qui aurait pu causer la libération du phénol, je n'ai pas réussi à séparer d'autres corps bien définis du produit brut de chauffage.

Je n'ai pu trouver le produit d'addition supposé par moi; peut-être qu'il est détruit par l'acétone de la même manière que le phénylcarbonate de sodium.

Il me semble cependant que les résultats que j'ai obtenus montrent suffisamment, que la formation du salicylate de sodium en partant du phénylcarbonate de sodium n'est pas aussi simple qu'on l'admet d'ordinaire.

Je publie mes résultats, si incomplets qu'ils soient, parce que je n'ai pas l'intention de poursuivre ces recherches, espérant que d'autres seront plus heureux dans le déchiffrement de cette réaction compliquée et non encore assez étudiée

Partie Expérimentale.

Phénate de sodium.

Le phénate de sodium fut préparé selon le précepte de De Forcrand [1]), en dissolvant une quantité pesée de sodium dans de l'alcool absolu, en ajoutant la quantité équimoléculaire de phénol redistillé (phénol i. l. cryst. de Kahlbaum), dissout aussi dans de l'alcool absolu, et en distillant ensuite l'alcool dans le vide à 120—130°; de cette manière le produit de la réaction était en même temps débarrassé d'une petite quantité de phénol en excès.

Dosage du sodium dans ce phénate de sodium: 162.6 mgr., chauffés avec de l'acide sulfurique dilué, d'abord au bain marie pour chasser le phénol et puis à la flamme nue, donnèrent 99.1 mgr. de sulfate de sodium ou 19.74 % de Na.

Ce phénate de sodium fut dissous dans de l'acétone bouillante. Par le refroidissement il cristallisait en magnifiques aiguilles, longues de plusieurs centimètres, molles et presque blanches, qui contenaient de l'acétone.

Dosage du sodium: 505.2 mgr. donnèrent 172.8 mgr. de sulfate de sodium ou 11.07 % Na.

Dosage de l'acétone: 4.1645 gr. perdirent dans le vide sur l'acide sulfurique 1.8037 gr. ou 43.31 %. Après deux jours le poids était constant. Dans un essai spécial l'acétone fut dosée qualitativement avec de l'iode et de l'hydroxyde de potassium.

Dosage du sodium dans ce phénate sec: 237.3 mgr. donnèrent 145.3 mgr. de sulfate de sodium ou 19.83 % Na.

Dosage du phénol: Celui-ci fut exécuté selon S. J. Lloyd [2]), avec cette modification, que la solution d'hypobromite de sodium fut prise environ quatre fois plus diluée. 133.0 mgr. furent dissous jusqu'à 50 c. c. Deux fois dix c. c. furent titrés et exigeaient 34.65 et 34.86 c. c. de la solution

---

[1]) De Forcrand. Ann. de Chim. (6) 30, p. 56.

[2]) S. J. Lloyd. Am. Chem. Soc. (1905) 27, p. 16.

d'hypobromite de sodium. Ainsi en moyenne 34.75 c. c., correspondant à 21.19 mgr. de phénol; ceci multiplié par cinq = 105.89 mgr. de phénol ou 79.60 %.

$NaOC_6H_5$ contient: 19.84 % de sodium
trouvé: 19.74 % „

$NaOC_6H_5 + 1^1/_2$ mol. d'acétone contient: 11.33 % Na et 42.86 % d'acétone
trouvé: 11.07 % Na et 43.81 % „

$NaOC_6H_5$ contient: 19.84 % Na et peut donner: 81.03 % de phénol
trouvé: 19.83 % Na et 79.60 % .

Donc ces aiguilles sont une combinaison de phénate de sodium avec une molécule et demie d'acétone: $C_6H_5ONa + 1^1/_2\ C_3H_6O$.

En chauffant du phénate de sodium avec du carbonate de phényle en quantités moléculaires et en proportion de deux molécules de phénate sur une molécule de carbonate dans un courant d'hydrogène sec de 180—190° pendant un à deux jours, il distillait une grande quantité de phénol, mais il ne m'était pas possible de démontrer la présence de l'éther phénylique, ni du salicylate de sodium comme l'exige le brevet cité ci-dessus.

Phénylcarbonate de sodium.

Le phénylcarbonate de sodium fut préparé aussi bien avec le phénate de sodium brut qu'avec celui qui avait été recristallisé, exempt d'acétone. Le phénate de sodium fut traité pendant environ quinze jours avec du gaz carbonique, séché par du chlorure de calcium et du pentoxyde de phosphore, sous une faible pression, environ $^1/_{10}$ d'atmosphère.

Dosage du sodium dans ce phénylcarbonate de sodium; 324.7 mgr. donnèrent 144.7 mgr. de sulfate de sodium ou 14.43 % Na.

Dosage du phénol: 342.3 mgr. furent dissous jusqu'à 100 c.c., et trois fois dix c.c. de cette solution furent titrés, ce qui donna 59.57; 59.44; 59.36 % de phénol. En moyenne 59.49 %.

$C_6H_5OCOONa$ contient: 14.37 % Na et peut donner 58.75 % de phénol.
trouvé: 14.43 % Na et 59.49 % de phénol.

L'action de l'acétone sur ce phénylcarbonate de sodium fut étudiée dans un appareil spécialement construit dans le but d'éviter tout accès d'humidité. Les deux ballons à distiller *c* et *d* de la figure sont réunis à un réfrigérant en serpentin *e* au moyen d'un robinet à double voie *m*. Ce

réfrigérant est taillé dans un récipient *f* divisé en c.c., communiquant au côté supérieur avec l'air par un tube rempli de chlorure de calcium et au côté inférieur par un robinet *n* avec la partie de l'appareil *g* dans laquelle se fait la réaction. Celle-ci se compose de deux tubes, s'adaptant l'un sur l'autre, d'un diamètre intérieur de deux centimètres et d'une longueur ensemble à peu près de dix centimètres. La partie supérieure porte un tube à dégagement de gaz *i*; la partie inférieure se termine par un robinet *o*

relié au moyen d'une pièce taillée avec un récipient selon Erlenmeyer *h* de 150 c.c.; ce récipient communique avec l'air extérieur par un tube à chlorure de calcium. L'espace *g* où la réaction doit se produire contient une gousse d'extraction pour le phénylcarbonate de sodium. Dans le ballon distillatoire *d* on met du fil de sodium sur lequel on verse de l'éther récemment rectifié sur du sodium, tandis qu'on place sur l'autre ballon *c* un entonnoir à couvercle, par lequel passe un tube recourbé se terminant dans une bouteille *b*, contenant de l'acétone sur du sulfate de sodium fondu, et pourvu d'un bouchon doublement percé; un petit tube rempli de chlorure de calcium passe par la deuxième ouverture. Tout l'appareil étant séché soigneusement, une gousse d'extraction soigneusement séchée aussi est mise dans l'espace de réaction *g*, et l'on y verse une quantité pesée du phénylcarbonate de sodium. Le tube à dégagement de gaz *i* est placé dans une cuve à mercure sous une éprouvette divisée *k*. Dans l'entonnoir du ballon *c* on met un filtre séché et à l'aide d'une petite machine pneumatique *a* on fait monter un peu de l'acétone sur le filtre qui le débarrasse du sulfate de sodium entraîné. Puis on fait distiller à peu près 4—5 c.c. de cette acétone dans le récipient divisé *f*. Ensuite le robinet *m* est fermé et au moyen de la machine pneumatique *a* qu'on attache maintenant au tube à chlorure de calcium du récipient *f* on détermine une pression en *f* qui, lorsqu'on ouvre partiellement le robinet *n*, fait couler l'acétone sur le phénylcarbonate de sodium en *g*, ce qui produit aussitôt un violent dégagement de gaz carbonique qui est recueilli sur le mercure et mesuré. La réaction terminée, on fait communiquer l'appareil au moyen du robinet *m* avec le ballon distillatoire *d* contenant de l'éther, duquel on distille autant sur le produit de la réaction en *g*, que *g* en soit rempli tout à fait, et on ouvre après quelque temps le robinet *o*, par lequel l'extrait éthéré coule dans le récipient d'Erlenmeyer *h*. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le produit de

la réaction soit épuisé, qui est débarrassé ensuite de l'éther par un courant d'air sec. L'extrait éthéré fut enlevé et agité avec une lessive de soude pure; ensuite la solution alcaline fut délivrée sur un bain-marie de l'acétone et de l'éther, dissoute jusqu'à un volume déterminé dans de l'eau et dans une partie de cette solution le phénol fut dosé. Comme il parut que le gaz carbonique était soluble dans l'acétone, sa solubilité fut mesurée en introduisant quelques c.c. d'acétone sec dans un tube divisé rempli de mercure; on y fit entrer ensuite du gaz carbonique sec et on laissa les deux corps en contact, tandis que la pression fut chaque fois égalisée à la pression de l'atmosphère. Lorsque l'acétone était saturée, elle paraissait avoir absorbé à peu près cinq fois son volume de gaz carbonique; cette solubilité entra toujours en ligne de compte dans mes expériences. Comme l'acétone ne sera pas toujours saturée tout à fait, il reste quelque inexactitude dans les résultats obtenus.

Dans un essai spécial je me convainquis, que le gaz produit n'était que du gaz carbonique. Pour cela du phénylcarbonate de sodium fut mis dans un matras, dans lequel d'un côté du gaz carbonique pur pouvait être introduit, pendant que de l'autre côté il se trouvait un cylindre gradué comme on les emploie dans les dosages d'azote.

L'appareil fut rempli de gaz carbonique après que le phénylcarbonate de sodium y avait été introduit. Ensuite de l'acétone fut ajoutée par un entonnoir à robinet, et en effet le gaz produit fut absorbé quantitativement par la solution d'hydroxyde de potassium dans le cylindre; ensuite un courant de gaz carbonique fut dirigé par l'appareil, qui fut aussi absorbé tout à fait; donc le gaz développé se composait tout à fait d'anhydride carbonique.

Avec l'appareil décrit ci-dessus les résultats suivants ont été obtenus:

1er Dosage: 1003.9 mgr. de phénylcarbonate de sodium, 5.5 c. c. d'acétone; recueillis 27.5 c. c. de CO_2. La solubilité du gaz carbonique dans de l'acétone étant portée en

ligne de compte, et déduction étant faite du volume de l'acétone employée, ce chiffre devient 49.5 c.c. de CO_2 = 89 mgr., ou 8.9% du phénylcarbonate de sodium employé. Dans l'extrait éthéré 579.84 mgr. de phénol ou 57.76% furent trouvés. Le résidu montrait une teneur en sodium de 37.44%, et ne moussa plus à l'addition d'eau (réaction sur le phénylcarbonate de sodium.) Il mousse bien à l'addition d'une goutte d'acide dilué. Il ne contient presque plus de matière organique.

2e Dosage: 997.1 mgr. de phénylcarbonate de sodium; 5.5 c. c. d'acétone y furent pressés; 35.5 c. c. de CO_2 furent recueillis ou, après correction pour la solubilité et le volume de l'acétone, 57.3 c.c. de CO_2 = 105.5 mgr. = 10.4%. Dans la solution éthérée 525.3 mgr. de phénol ou 52.7% furent trouvés. Le résidu contenait 33.48% de Na.

3e Dosage: 746.9 mgr. de phénylcarbonate de sodium; 5.5 c. c. d'acétone y furent pressés. Recueillis 25 c. c. ou, après les corrections, 47 c.c. de CO_2 = 84.6 mgr. = 11.3%. La solution éthérée contenait 430.9 mgr. de phénol ou 55.4%. Le résidu contenait 34.98% de Na.

Ces chiffres conduisent à représenter la réaction par l'équation suivante:

$$3\,C_6H_5OCOONa + 2\,H_2O = 3\,C_6H_5OH + CO_2 + NaHCO_3 + Na_2CO_3.$$

Cette équation exigerait:
58.75% de phénol; 9.17% de CO_2 du phénylcarbonate de sodium employé; 36.3% de Na du mélange de $NaHCO_3 + Na_2CO_3$.

Trouvé: 57.76% de phénol; 8.9% CO_2; 37.4% Na dans le résidu.
52.7 % „ 10.4% „ 33.5% „
55.4 % „ 11.8% „ 35.0% „

Ces résultats me semblent assez précis pour conclure que la réaction s'est passée selon l'équation donnée. Mais, comme tous les soins possibles pour exclure l'humidité étaient pris, l'eau, nécessaire à cette réaction, est obtenue probablement par la condensation de l'acétone. L'acétone

LIBRARY

avait été séchée d'abord sur du sulfate de sodium fondu, distillée et ensuite conservée pendant quelques semaines sur du sulfate de sodium fondu dans un flacon bien bouché.

Salicylate de sodium. D'abord la solubilité de ce corps dans l'acétone fut déterminée. 22.037 gr. d'une solution saturée à 16° laissèrent après l'évaporation 0.5997 gr. de salicylate de sodium. Ainsi une partie du salicylate de sodium se dissout dans à peu près 21 parties d'acétone à 16°. Il est précipité de cette solution à l'aide d'essence de pétrole. Recristallisé avec ou sans addition d'essence de pétrole, il contient de l'acétone de cristallisation. Dans le salicylate de sodium recristallisé j'ai trouvé une quantité de sodium de 11.24%; 11.43%; 11.12%; 11.44%; 10.56%. Le salicylate de sodium anhydre contient 14.37% de Na, et s'il cristallisait avec une molécule d'acétone il contiendrait 10.55% de Na. Les chiffres trouvés varient entre ces deux et probablement le salicylate de sodium recristallisé dans l'acétone est un mélange en quantités variables de salicylate de sodium, avec et sans acétone de cristallisation.

Pour empêcher la forte réduction du sulfate de sodium pendant le dosage du sodium on ajouta un peu d'acide oxalique pur.

Une analyse entière du sel séché à 100° donna les résultats suivants: 152.2 mgr. de salicylate de sodium donnèrent 67.2 mgr. de sulfate de sodium ou 14.31% de Na. 148.3 mgr. du salicylate de sodium donnèrent 43.0 mgr. de H_2O = 3.22% de H et 284.8 mgr. de CO_2 ou 52.37% de C. Dans cette analyse la matière fut ajoutée à un mélange d'une partie de dichromate de potassium et de neuf parties de chromate de plomb.

Détermination du poids moléculaire selon la méthode ébullioscopique de Landsberger avec de l'acétone comme dissolvant, qui avait la constante 16.7: En ajoutant 0.8207 gr. de salicylate de sodium le point d'ébullition s'éleva de 0.37°, d'où M = 282.

$C_7H_5O_3Na$ contient: 14.37 % Na; 52.50 % C et 3.16 % H. Poids moléculaire = 160
trouvé: 14.31 % Na; 52.37 % C et 3.22 % H. „ „ = 282.

Le salicylate de sodium montre donc dans l'acétone comme dissolvant un poids moléculaire anormal.

Réaction avec l'iodure de méthyle. Du salicylate de sodium séché à 100° et un peu plus qu'une molécule d'iodure de méthyle furent chauffés ensemble en tube scellé pendant trois jours à 140—150°. Le contenu du tube fut extrait par le benzène, filtré et le benzène distillé. Il s'était seulement formé une quantité tout à fait négligeable de salicylate de méthyle.

Réaction avec le phénate de sodium. En chauffant du salicylate de sodium sec avec du phénate de sodium sec, en proportions moléculaires, dans un courant d'hydrogène sec de faible pression au moyen d'un bain métallique de 140—150°, du phénol commençait à distiller. La température du bain fut successivement élevée jusqu'à 180—190° et entretenue durant un jour, pendant lequel du phénol distillait régulièrement. Le résidu extrait par l'acétone contenait 25.27 % de Na, comme le salicylate de sodium basique. Il est donc bien vraisemblable que le salicylate de sodium s'est transformé, et le chauffant avec du phénate de sodium, en phénol et salicylate de sodium basique. Ceci correspond à la communication de R. Schmitt [1]).

Salicylate de sodium basique. Pour la préparation de ce sel j'ai suivi le précepte de W. H. Perkin [2]). 3.5 gr. de sodium dissous dans 250 c. c. d'alcool de 95 % furent chauffés jusqu'à l'ébullition, puis on ajouta une solution bouillante de 10 gr. d'acide salicylique dans 100 c. c. du même alcool (on avait donc deux atomes de sodium sur une molécule d'acide salicylique). Après quelques instants le salicylate de sodium basique cristallisa en belles et fines aiguilles, mais il était encore mêlé avec du salicylate de

---

[1]) Journ. pr. (2) 31, p. 408.
[2]) Chem. News (1868) 18, p. 110.

sodium. Pour l'en débarrasser il est nécessaire de le pulvériser finement et de l'extraire avec dc l'acétone, dans laquelle le salicylate de sodium basique est tout à tait insoluble. Quand on évapore l'acétone, avec lequel on a extrait le salicylate de sodium basique contenant encore du salicylate de sodium, et qu'on dissout le résidu dans l'eau, cette solution a une réaction neutre, ce qui prouve qu'elle ne contient pas trace de salicylate basique, qui dans ces circonstances présente une réaction fortement alcaline. Un dosage du sodium dans le salicylate de sodium basique, extrait par l'acétone, donna les résultats suivants: 103.1 mgr. de salicylate basique donnèrent 80 3 mgr. de sulfate de sodium ou 25.23 % de Na. La théorie exige 25.27 %. Il n'est pas possible de recristalliser le salicylate basique, puisqu'il est insoluble dans l'alcool absolu, et que dans l'alcool dilué il se décompose hydrolytiquement et ne cristallise plus.

Chauffage du phénylcarbonate de sodium:

Je communiquerai ici seulement quelques-unes du grand nombre d'expériences faites, mais qui toutes donnèrent des résultats tout à fait analogues; toujours après le chauffage on observait une pression considérable dans les tubes et toujours on y trouvait du phénol libre.

10 gr. de phénylcarbonate de sodium furent introduits dans un tube de verre enfermé dans un tube de Pfungst d'une capacité de 360 c. c. Ensuite le tube fut evacué, rempli de gaz carbonique sec, et chauffé pendant 110 heures dans un bain-marie bouillant. Après refroidissement 468 c. c. d'anhydride carbonique furent recueilis à 15° en 765 mm. de pression, ce qui veut dire environ le quart de la quantité présente dans le phénylcarbonate de sodium employé. Du produit de la réaction il était possible d'extraire 1 gr. de phénol. Puis le résidu fut dissous aussi bien que possible dans l'acétone. Du moment où le résidu est en contact avec l'acétone, un dégagement de gaz accompagné d'une élévation de la température a lieu. Ce phénomène était la cause de l'examen de l'action de l'acétone sur le phényl-

carbonate de sodium, que j'ai communiqué déjà plus haut. La solution dans de l'acétone ne se laissa filtrer que difficilement; on ajouta plus tard au filtrat un peu d'essence de pétrole. Il s'en cristallisa un corps dont le poids s'éleva jusqu'à 10 % de celui du phénylcarbonate de sodium employé; par maintes recristallisations au moyen d'acétone et d'essence de pétrole il fut purifié. C'était un corps cristallisant en aiguilles blanches, qui contiennent une molécule d'acétone, s'évaporant déjà à l'air. 136.7 mgr. donnèrent 44.9 mgr. de sulfate de sodium ou 10.64 % Na. Calculé pour $C_7H_5O_3Na + C_3H_6O$: 10.55 % Na.

Alors le corps fut séché à 110° pendant quatre heures, jusqu'au poids constant, dans un tube exsiccateur selon Liebig, par lequel on dirigeait un courant d'air sec. L'acétone fut recueillie dans de l'eau et sa présence constatée par la formation d'iodoforme. 95.0 mgr. du corps séché donnèrent 40.9 mgr. de sulfate de sodium = 13.96 % Na. — 184.9 mgr. donnèrent 55.7 mgr. H_2O = 3.38 % H et 355.9 mgr. CO_2 = 52.49 % C. Une détermination ébullioscopique du poids moléculaire selon Landsberger avec de l'acétone comme dissolvant, dont on accepta 16.7 comme constante, donna une augmentation du point d'ébullition de 0.38° pour 0.4475 gr. dissous dans 18.73 gr. d'acétone.

$C_7H_5O_3Na$ contient: 14.37 % Na; 3.16 % H; 52.50 % C, et a le poids moléculaire 160.
trouvé: 13.96 % Na; 3.38 % H; 52.49 % C, et un poids moléculaire 271.

Ce corps fut chauffé dans un tube scellé avec un peu plus qu'une molécule d'iodure de méthyle pendant trois jours à 145—155°. Le produit de la réaction fut extrait par le benzène; une quantité tout à fait négligeable de salicylate de méthyle seulement entra en dissolution.

Puisque tous ces résultats s'accordent avec ceux qui ont été obtenus avec le salicylate de sodium, que les deux corps ont la même composition atomique, que tous les deux peuvent cristalliser avec une molécule d'acétone, que tous deux présentent la même anomalie dans la détermination ébullioscopique du poids moléculaire, que tous deux ne

réagissent qu'en quantité négligeable avec de l'iodure de méthyle, il n'y a aucune objection pour déclarer ces deux corps identiques, et par conséquent, pour tenir pour du salicylate de sodium le produit obtenu en chauffant le phénylcarbonate de sodium.

Lors d'une reprise de cette expérience la quantité d'anhydride carbonique dégagée par l'acétone dans le produit chauffé fut déterminée. Le phénylcarbonate de sodium fut chauffé cette fois dans un tube scellé, rempli d'acide carbonique, à 100° pendant 99 heures. En ouvrant le tube on constata une pression considérable. 1.0415 gr. furent traités avec de l'acétone dans le même appareil employé pour le phénylcarbonate de sodium; en employant 3 c. c. d'acétone 22 c. c. de CO_2 furent recueillis. Après correction pour la solubilité du CO_2 dans l'acétone et pour le volume de l'acétone ce nombre devint 34 c.c. ou 61.2 mgr. de CO_2. Ceci correspondrait à 665 mgr. de phénylcarbonate de sodium; par conséquent dans le produit de la réaction encore environ 64% de phénylcarbonate de sodium non transformé seraient présents.

A une autre reprise de cette expérience la quantité de phénol fut dosée plus exactement, ainsi que la quantité de CO_2 dégagée par le chauffage.

16.7 gr. de phénate de sodium sec furent séchés encore une fois dans un tube selon Carius à 160° dans un courant d'hydrogène sec sous une pression de 15—20 mm. pendant un jour et demi. Le poids avait diminué de 0.1 gr. Le tube fut rempli ensuite de CO_2, séché sur du H_2SO_4, du $CaCl_2$ et du P_2O_5; le sel restait sous une petite pression en contact avec le CO_2. Après quatre semaines il y avait une augmentation du poids de 6.32 gr., pendant que la théorie exige pour la transition en phénylcarbonate de sodium une augmentation de 6.33 gr. Dans le tube se trouvaient donc 23.0 gr. de phénylcarbonate de sodium. Le tube fut scellé et chauffé ensuite, pendant 100 heures, à 100°, et restait encore fermé pendant quatre semaines et demie. En ouvrant

le tube à la flamme un fort dégagement de gaz eut lieu; on constata une diminution du poids de 0.837 gr., ce qui correspond à 465 c. c. de CO_2. Puisque la capacité du tube était environ de 65 c. c , la pression avait été forte.

21.45 gr. du résidu furent extraits dans un appareil Soxhlet par de l'éther sec et dans l'extrait le phénol fut dosé. Trouvé: 2.992 gr. de phénol ou presque 14 $^0/_0$.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Observations au sujet de la volatilité relative de divers groupes d'éthers acétiques [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Cette note peut servir de complément à celle que renferme le numéro d'avril du Bulletin [2]), dans laquelle je m'occupe de la volatilité de „divers éthers acétiques" par rapport „aux alcools correspondants".

Elle se rattache directement aussi à une note plus ancienne, publiée ici même en 1902 et intitulée: Observations au sujet de la volatilité dans les composés carbonés, dans ses rapports avec les poids et les formules moléculaires [3]).

La volatilité trouve dans les composés carbonés, comme ailleurs, son expression et sa mesure, avec un certain degré de précision, dans le point d'ébullition. Elle est en relation directe avec leur poids moléculaire et l'on peut dire, en pleine vérité, que, toutes choses égales d'ailleurs, elle est d'autant plus grande que le poids moléculaire est moins élevé.

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des, sciences), n°. 7, pp. 742—764, 1907.

[2]) Page 285. — Ce Recueil XXVI, p. 438.

[3]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 8 pp. 537—582 (année 1902.) — Ce Recueil XXII, p. 211.

Le remplacement de H, 1 en poids, dans une molécule carbonée, par le radical acétyle, $H_3C—\underset{|}{C}=O$, 43 en augmentant le poids moléculaire, doit par conséquent diminuer la volatilité et élever le point d'ébullition. Et à ne considérer la question qu'au point de vue gravimétrique, l'élévation dans le point d'ébullition du composé primitif doit être d'autant plus considérable que le poids moléculaire de celui-ci était plus faible et a subi ainsi, du chef de cette substitution, une augmentation plus grande.

Il s'en faut de beaucoup que les choses se passent en réalité aussi simplement, et conformément à ces principes généraux.

Il y a en effet à considérer la nature de l'élément auquel l'hydrogène, qui subit la substitution acétique, était associé, et alors que cette substitution atteint de l'hydrogène fixé sur le carbone, la nature des éléments divers fixés sur le carbone lui même. Voici quelques exemples de l'importance de ces circonstances, exemples du genre le plus simple, puisqu'ils concernent exclusivement des composés monocarbonés:

$H_3C—OH$	Eb. + 66°	
$H_3C—O.CO.CH_3$	— + 57°	— 9°
$H_3C—SH$	Eb. + 6°	
$H_3C—S.CO.CH_3$	— + 96°	+ 90°
$H_3C—N<\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}$	Eb. + 7°	
$H_3C—N<\begin{matrix}CH_3\\CO—CH_3\end{matrix}$	— 165°	+ 158°
$H.CN$	Eb. + 26°	
$CH_3—CO—CN$	— + 93°	+ 67°
$H.CCl_3$	Eb. 60°	
$CH_3—CO.CCl_3$	— 170°	+ 110°

$H_3C—OH$	Eb. 66°	
$H_3C—O.CO.CH_3$	— 57°	— 9°
$H_3C—OH$	Eb. 66°	
$H_3C—CO.CH_2—OH$	— 148°	+ 82°.

A ne considérer les choses que superficiellement, telles qu'elles se présentent d'elles-mêmes, et en employant les formules représentatives des corps dont on fait généralement et couramment usage, il semble que la volatilité relative des composés produits à la suite d'une substitution acétique, n'est soumise à aucune règle rationnelle, et je dirais volontiers abandonnée „au hasard", si je n'éprouvais une répugnance profonde à faire usage de ce mot vide de sens. Toutes ces singularités, ces exceptions apparentes s'évanouiraient, et tout rentrerait dans la règle, si l'on était renseigné d'une manière moins imparfaite sur la grandeur réelle de la molécule des corps dans leur état naturel. Les formules moléculaires généralement en usage se rapportent en effet à l'état gazeux, ou, ce qui en est l'équivalent, à l'état de solution étendue dans certains menstrues. Pour certains corps, ces formules sont applicables aussi à l'état liquide, mais pour d'autres, que l'on dit „polymérisés", ou mieux, peut-être „associés", ces formules doivent être multipliées par un coefficient *n* plus ou moins élevé, pour représenter la molécule réelle dans des états autres que l'état de gaz ou de vapeur parfaits.

Ces coefficients d'„association" ont des valeurs diverses, non seulement pour les fonctions diverses que peuvent remplir les composés carbonés, mais pour une même fonction considérée aux divers étages de la série de carburation ou influencée par le voisinage de certains groupements, radicaux ou éléments étrangers. Il arrive ainsi qu'une substitution acétique, de H par $CH_3—CO$, est loin d'exercer en réalité la modification dans le poids moléculaire que les

apparences autoriseraient à admettre, alors, compte que des formules mono-moléculaires habituelles.

J'ai choisi comme base de mon argumentation les éthers acétiques pour divers motifs:

a) D'abord, parce que se faisant aisément, par des procédés variés, ce sont eux qui existent en plus grand nombre.

b) Ensuite parce qu'ils sont doués d'une stabilité, sous l'action de la chaleur, que l'on ne rencontre pas toujours dans d'autres éthers, soit moins oxy-carbonés comme les formiates, soit plus carbonés comme ceux des acides gras proprement dits.

c) Enfin à cause de l'élévation de leur poids moléculaire, par rapport aux alcools.

A. — Série d'hydroxylation de l'isopentane.

A l'isopentane $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH—CH_2—CH_3$ se rattachent trois alcools mono-hydroxylés, dans les chaînons $>CH$, $—CH_2—$ et CH_3, tertiaire, secondaire et primaire. On sait que le coefficient d'association des molécules des alcools mono-hydroxylés, à l'état liquide, est à son maximum dans les alcools primaires, à son minimum dans les isomères tertiaires correspondants. C'est ainsi qu'il se fait que la différence entre ces alcools en C_5 et leurs acétates va en augmentant régulièrement du dérivé primaire au dérivé tertiaire:

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH—CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	130°	+ 12°
$—CH_2(OAc)$	—	142°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH—CH(OH)—CH_3$	Eb.	113°	+ 17° [1]
$—CH(OAc)—$	—	130°	

[1]) L'acétate du méthyl-isopropyl-carbinol est renseigné dans Beilstein, t. I, 3e édit., p. 409, comme bouillant à 125°, selon Wurtz il y a là une double erreur. L'acétate dont Wurtz s'est occupé,

$$\left.\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\right\rangle C(OH)-CH_2-CH_3 \qquad \text{Eb. } 102°$$

$$\left.\begin{matrix} \\ \end{matrix}\right\rangle C(OAc)- \qquad \text{— } 125°$$

$\Big\rangle$ + 23°

On remarquera que, malgré cette circonstance, les différences entre les points d'ébullition concordent sensiblement dans les séries des alcools et des acétates correspondants:

Alcools . . . . 102°—113°—130°
11° 17°

Acétates . . . . 125°—130°—142°
5° 12°

B. — **Acétates des alcools halo-substitués.**

1. — *Alcool fluoré.*

On connaît l'alcool éthylique bi-fluoré $Fl_2CH-CH_2(OH)$, mis au jour par M. F. Swarts [1]). Je m'en occuperai tout d'abord parce que, au point de vue où je me suis placé, c'est celui sur lequel on possède les renseignements les plus complets:

	Poids moléculaire.	Ebullition.	
$H_3C-CH_2(OH)$	46	78°	
$H_3C-CH_2(OAc)$		77°	— 1°
$Fl_2HC-CH_2(OH)$	82	95°	
$Fl_2HC-CH_2(OAc)$		106°	+ 11°

l'acétate de l'hydrate d'amylène d'autrefois, aujourd'hui l'alcool amylique tertiaire ou le diméthyl-éthyl-carbinol (H_3C_2=$-C(OH)-CH_2-CH_3$.

Le véritable acétate iso-amylique secondaire, produit de l'action de CH_3-COCl sur l'alcool, bout à 130° sous la pression ordinaire. Je m'en occuperai dans un travail spécial sur cet alcool.

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences) pour 1902. pp. 731—760.

Quoique l'alcool bi fluoré ait un poids moléculaire presque le double, sa transformation en acétate constitue, au point de vue de la volatilité relative, un fait d'un tout autre genre que la transformation de l'alcool primitif en ce même éther. La raison de cette différence doit être cherchée dans la différence des coefficients d'association, à l'état liquide, de ces deux alcools. Voici comment s'exprime à ce sujet M. F. Swarts:

... „L'association de l'alcool bi-fluoré à l'état de liquide pur est „beaucoup moins forte que celle de l'alcool éthylique. Les valeurs de „K [1]) sont pour ce dernier de 1.083 entre 16° et 46°, de 1.172 entre „46° et 78°; les coefficients d'association correspondants de 2.74 et 2.43.

„Les valeurs de K pour l'alcool bi-fluoré étant respectivement 1.263 „entre 17°8 et 35°4, 1.407 entre 35°4 et 78°4, on trouve pour les coeffi-„cients d'association correspondants à ces températures 1.679 et 1.507.

„Les mesures de tension superficielle ont donné à cet égard des „résultats concordant avec ceux qu'avait fournis la cryoscopie [2])".

A ne considérer ces composés que dans leur forme moléculaire, il paraît étrange que la substitution de H_2, 2 en poids, par Fl_2, 38 en poids, dans le groupement $—CH_3$, détermine, dans le point d'ébullition, une élévation plus considérable dans l'acétate que dans l'alcool.

	Alcools. Poids moléculaire.		Ebullition.	
$CH_3—CH_2(OH)$	46	36	78°	+ 18°
$Fl_2CH—CH_2(OH)$	82		96°	
$CH_3—CH_2(OAc)$	88	36	77°	29°
$Fl_2CH—CH_2(OAc)$	124		106°	

Cette différence trouve sa raison d'être et son explication dans la différence des poids moléculaires réels, des alcools et des acétates, à l'état liquide, jointe à la différence des groupements fonctionnels —OH et —OAc.

[1]) Se rapportant à la mesure de la tension superficielle, selon Ramsay et Shields.

[2]) Mémoire cité, p. 746.

2. — *Alcools chlorés.*

D'une manière générale, il en est des alcools chlorés, vis-à-vis de leurs acétates, comme de l'alcool fluoré que je viens d'examiner:

Dérivés en C_2.

$H_3C—CH_2(OH)$	46	Eb.	78°	— 1°
$—CH_2(OAc)$		—	77°	
$ClCH_2—CH_2(OH)$	80.5	Eb.	130°	+ 15°
$—CH_2(OAc)$		—	145°	
$Cl_2CH—CH_2(OH)$ [1])	115.0	Eb.	146°	+ 20°
$—CH_2(OAc)$ [1])		—	166°	
$Cl_3C—CH_2(OH)$	149.5	Eb.	150°	+ 20° [2])
$—CH_2(OAc)$		—	170°	

Dérivés en C_3.

Alcools primaires.

$H_3C—CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	97°	+ 4°
$—CH_2(OAc)$	—	101°	
α) $CH_3—CHCl—CH_2(OH)$	Eb.	133°	+ 20°
$—CH_2(OAc)$	—	153°	
β) $CH_2Cl—CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	160°	+ 5°
$—CH_2(OAc)$	—	165°	

---

[1]) Delacre, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique. t. XIII (3e sér.), p. 235, année 1887.

[2]) Les chloro-acétates éthyliques sont sensiblement plus volatils que les acétates des alcools chlorés correspondants; cette différence est à son maximum dans les dérivés bi-chlorés:

$Cl_2HC—CH_2.(O.CO—CH_3)$	Eb. 166°
$H_3C—CH_2.(O.CO—CHCl_2)$	— 157°

On voit que si l'influence de la présence du chlore sur la valeur du coefficient d'association du composant $H_2C(OH)-\overset{|}{C}HCl$ est puissante dans le dérivé α secondaire, elle doit avoir cessé, ou à peu près, dans le dérivé primaire β $H_2C\overset{|}{C}l$, puisqu'ici la différence entre l'alcool et son acétate est sensiblement la même que dans l'alcool propylique primaire $CH_3-CH_2-CH_2(OH)$ primitif.

Dérivés en C_3.

Alcools secondaires.

$H_3C-CH(OH)-CH_3$	Eb. 82°	
$-CH(OAc)-$	— 88°	+ 6°
$ClCH_2-CH(OH)-CH_3$	Eb. 128°	
$-CH(OAc-$	— 149°	+ 21°
$ClCH_2-CH(OH)-CH_2Cl$	Eb. 176°	
$-CH(OAc)-$	— 196°	+ 20°
$ClCH_2-CH(OH)-CH_2Br$	Eb. 196°	
$-CH(OAc)-$	— 218°	+ 22° [1]
$ClCH_2-CH(OH)-CH_3$	Eb. 128°	
$-CH(OAc)-$	— 149°	21°
$Cl_2CH-CH(OH)-CH_3$ [2]	Eb. 145°—148°	
$-CH(OAc)-$	„	

---

[1]) Cet acétate — ou acéto-chlorobromhydrine — a été fait par la réaction du $(CH_3-CO)Cl$ sur la chloro-bromhydrine glycérique bi-primaire $ClCH_2-CH(OH)-CH_2Br$, laquelle résulte elle-même de la réaction de l'acide bromhydrique HBr aq. en solution concentrée sur l'épichlorhydrine $ClCH_2-\overset{\diagdown O \diagup}{CH}-CH_2$.

Cet acétate constitue un corps tout à fait analogue au dérivé bi-chloré correspondant.

[2]) Wohl et Roth, Berichte, etc., t. XL, p. 217, année 1907.

$Cl_3C-CH(OH)-CH_3$ Eb. 161°

$-CH(OAc)-$ — 181° } + 20°

Dérivés en C_4.

Alcools tertiaires.

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C(OH)-CH_3$ Eb. 82°

$>C(OAc)-$ — 96° } + 14°

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C(OH)-CH_2Cl$ Eb. 126°

$>C(OAc)-$ — 153° } + 27°

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C(OH)-CHCl_2$ Eb. 151°

$>C(OAc)$ — 175° } + 24°

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C(HO)-CCl_3$ [1]) Eb. 170°

$>C(OAc)-$ — 191° } + 21°

On constate entre les dérivés monochlorés, alcool et acétate, une différence beaucoup plus considérable, environ le double, qu'entre l'alcool tertiaire en C_4, simple, et son acétate. Cette différence est à son maximum dans les dérivés monochlorés; elle diminue dans les dérivés bichlorés et s'affaiblit encore dans les dérivés trichlorés. L'augmentation progressive du poids moléculaire se fait ainsi sentir [2]).

---

[1]) De la réaction de $CH_3 . MgBr$ sur $CCl_3-CO(OCH_3)$.

[2]) On remarque que la chloruration successive d'un groupement $-CH_3$ détermine des effets différents, quant à la volatilité, dans les séries des alcools et des acétates tertiaires en C_4.

Alcools.

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C(OH)-CH_3$ Eb. 82° } + 44°

$-CH_2Cl$ — 126° } + 25°

$-CHCl_2$ — 151° } + 19°

$-CCl_3$ — 170°

C. — Nitriles-alcools et acétates correspondants.

Voici les faits:

$NC—CH_2(OH)$	Eb. 183°	
$—CH_2(OAc)$	— 180°—181°	— 2° à 3°
$NC—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 222°—225°	
$—CH_2(OAc)$	— 214°—215°	— 8° à 10°
$NC—(CH_2)_2—CH_2(OH)$	Eb. 238°—240°	
$—(CH_2(OAc)$	— 237°	± 0°
$NC—CH_2—CH(OH)—CH_3$	Eb. 220°	
$—CH(OAc)$	— 210°	— 10°

Tous ces nitriles, à part le dernier, sont alcools primaires; leurs acétates sont indistinctement, qu'ils soient continus ou discontinus, plus volatils que les alcools correspondants.

Cette circonstance trouve son explication dans le fait que ces nitriles-alcools sont „moléculairement associés" à l'état liquide, tout à la fois par le composant nitrile —CN et par le composant alcool $H_2C(OH)$; la dissociation moléculaire, déterminée par la transformation en éther acétique, n'a lieu que dans le groupement alcool.

D. — Alcools et mercaptans correspondants.

Les mercaptans ne sont pas constitués, comme les alcools, de molécules associées, du moins au même degré, et

---

Acétates.

H_3C / H_3C > $C(OAc)—CH_3$	Eb. 96°	+ 58°
$—CH_2Cl$	— 154°	+ 21°
$—CHCl_2$	— 175°	+ 16°
$—CCl_3$	— 191°	

c'est ce qui explique tout à la fois la différence de volatilité, extraordinaire en apparence, de ces deux classes de corps et la différence d'effet que détermine, dans leur volatilité relative, l'introduction d'un groupement C_nH_{2n+1} dans les molécules de H—OH et de H—SH:

HOH	Eb.	100°	$HO.CH_3$	Eb.	66°
					—34°
HSH	Eb.	—63°	$HS.CH_3$	Eb.	+ 6°
					+ 57°
CH_3—OH	P. M.	32	Eb.	66°	— 60°
CH_3—SH		— 48		— 6°	

De même que les alcools, les mercaptans déterminent des éthers acétiques; mais cette transformation s'accompagne de modifications fort différentes, d'ordre inverse, dans la volatilité des composés qui la subissent.

H_3C—OH	Eb.	66°	— 9°
H_3C—OAc	—	57°	
H_3C—SH	Eb.	+ 6°	— 90°
H_3C—SAc	—	+ 96°	

Là où l'association moléculaire a disparu totalement ou a été amoindrie, comme dans l'alcool, abaissement du point d'ébullition, malgré l'élévation du poids moléculaire; au contraire, là où l'association moléculaire n'existait pas ou faiblement, comme dans l'hydrosulfure, élévation du point d'ébullition: c'est absolument régulier.

On remarquera en même temps la différence des rapports de volatilité qui se constate entre les alcools et les mercaptans, d'une part, et leurs dérivés acétiques, d'autre part.

H_3C—OH	Eb.	+ 66°	H_3C—SH	Eb.	+ 6°
					—60°
H_3C—OAc	Eb.	57°	H_3C—SAc	Eb.	90°
					+ 33°

L'influence de l'état d'association moléculaire ne se manifeste nulle part d'une manière plus évidente et plus intéressante que dans ce groupe de composés correspondants.

Le coefficient d'association dans les alcools C_nH_{2n+1}—OH allant en diminuant à mesure que i'on s'élève dans l'échelle de carburation, les différences que je viens de signaler vont aussi en s'affaiblissant à mesure que les radicaux C_nH_{2n+1} sont plus carbonés.

Étage.

C_2	$CH_3—CH_2(OH)$	Eb.	78°	
	$—CH_2(OAc)$	—	77°	+ 1°
	$CH_3—CH_2(SH)$	Eb.	36°	
	$—CH_2(SAc)$	—	116°	+ 80°
C_3	$CH_3—CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	97°	
	$—CH_2(OAc)$	—	101°	+ 4°
	$CH_3—CH_2—CH_2(SH)$	Eb.	67°	
	$--CH_2(SAc)$	—	137°	+ 70°
	CH_3 CH_3 > $CH(OH)$	Eb.	82°	
	> $CH(OAc)$	—	88°	+ 6°
	CH_3 CH_3 > $CH(SH)$	Eb.	56°	
	> $CH(SAc)$	—	126°	+ 70°
C_4	CH_3 CH_3 > $CH—CH_2(OH)$	Eb	108°	
	$—CH_2(OAc)$	—	116°	+ 8°
	CH_3 CH_3 > $CH—CH_2(SH)$	Eb.	88°	
	$—CH_2(SAc)$	—	148°	+ 60°

Les influences modificatrices tirées du coefficient d'association ayant disparu, ou à peu près, dans les dérivés

oxy-acétiques et sulfo-acétiques, il arrive que, dans les séries homologues de ces deux sortes de dérivés, les rapports de volatilité sont rétablis normalement et de la même manière, alors qu'ils sont d'un genre tout autre dans les séries des alcools et des mercaptans correspondants.

Oxy-acétates.		Étage.	Thio-acétates.	
Eb.	57°	1	Eb. 97°	
	+ 20°			+ 19°
—	77°	2	— 116°	
	+ 24°			+ 21°
—	101°	3	— 137°	

Alcools.		Étage.	Mercaptans.	
Eb.	66°	1	Eb. + 6°	
	+ 12°			+ 30°
—	78°	2	— 36°	
	19°			+ 31°
—	97°	3	— 67°	

Il n'est pas inutile de rappeler, en terminant ce paragraphe, les relations qui existent entre l'eau et l'hydrogène sulfuré, les composés primordiaux.

	Poids moléculaire.	Ebullition.	
H . O . H	18	+ 100°	
			163°
H . S . H	34	— 63°	

E. — Dérivés des glycols et des acides-alcools.

I. — Le coefficient d'association étant à son maximum dans les alcools primaires, moindre dans les alcools secondaires, et moindre encore, ou à son minimum, dans les alcools tertiaires, on constate d'une manière intéressante les différences que l'on observe, quant à la volatilité, entre les glycols et leurs dérivés mono-acétiques primaires, selon que ces corps remplissent encore en même temps la fonction d'alcool primaire, secondaire ou tertiaire.

Je ne considérerai que le glycol éthylénique et ses dérivés de méthylation immédiats.

$(HO)CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	197°	— 15°
$(HO)CH_2—CH_2(OAc)$	—	182°	
$H_3C—CH(OH)—CH_2(OH)$	Eb.	188°	— 6°
$H_3C—CH(OH)—CH_2(OAc)$	—	182°	
$(H_3C)_2C(OH)—CH_2(OH)$	Eb.	178°	+ 2° à 4°
$(H_3C)_2C(OH)—CH_2(OAc)$	—	180°—182°	

II. — Glycols oxy-alkylés. — La transformation d'un composant „alcool" en composant éther simple dans un glycol diminue son coefficient d'association; évidemment de là des modifications dans la volatilité relative des „acétates" par rapport aux alcools correspondants.

$H_3C—CH_2(OH)$	Eb.	78°	— 1°
$—CH_2(OAc)$	—	77°	
$(C_2H_5O)H_2C—CH_2(OH)$	Eb.	135°	+ 18°
$—CH_2(OAc)$	—	153°	
$(HO)H_2C—CH_2(OH)$	Eb.	197°	— 15°
$(HO)H_2C—CH_2(OAc)$	—	182°	
$(AcO)CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	182°	+ 4°
$(AcO)CH_2—CH_2(OAc)$	—	186°	

Le voisinage d'un composant éther-acide, à la place d'un composant éther-alcool, détermine une diminution plus considérable encore dans le coefficient d'association du composant „alcool'' De là une influence plus grande encore sur la volatilité relative de l'acétate correspondant.

$(C_2H_5)CO—CH_2(OH)$	Eb. 160°	
$—CH_2(OAc)$	— 179°	+ 19°
$CH_3—CH(OH)—CH_3$	Eb. 82°	
$—CH(OAc)—$	— 88°	+ 6°
$(C_2H_5O)CO—CH(OH)—CH_3$	Eb. 155°	
$—CH(OAc)—$	— 177°	+ 22°

Je rattacherai à cette série de composés les alcools acétoniques et leurs acétates.

$CH_3—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 97°	
$—CH_2(OAc)$	— 102°	+ 5°
$CH_3—CO—CH_2(OH)$	Eb. 147°	
$—CH_2(OAc)$	— 174°	+ 27°
$CH_3—CH_2—CH_2—CH(OH)$	Eb. 116°	
$—CH_2(OAc)$	— 125°	+ 9°
$CH_3—CH_2—CO—CH_2(OH)$	Eb. 153°—156°	
$—CH_2(OAc)$	— 178°—180°	+ 24°—27° [1]
$CH_3—CH(OH)CH_2—CH_3$	Eb. 99°	
$—CH(OAc)—$	— 111°—113°	+ 12°—14°
$CH_3—CH(OH)—CO—CH_3$	Eb. 144°	
$—CH(OAc)—$	— 164°	+ 20°

[1]) A. Kling.

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	136°	+ 12°
$—CH_2(OAc)$	—	148°	
$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	207°—208°	+ 6°
	—	213°—214°	

On voit que si l'influence du composant CO est puissante quand il est immédiatement voisin du composant alcool, elle a disparu par l'interposition d'un système bi-carboné $—CH_2—CH_2—$.

F. — Alcools et acétates non saturés.

On est autorisé à admettre que la disparition progressive de l'hydrogène dans le système $CH_3—CH_2—$, voisin du composant „alcool" $H_2C—(OH)$, en diminuant l'intensité du caractère alcool vis-à-vis de l'acide acétique, détermine une diminution progressive dans le coefficient d'association moléculaire de l'alcool. Aussi la volatilité relative des acétates correspondants en est sensiblement influencée.

$H_3C—CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	97°	+ 4°
$—CH_2(OAc)$	—	101°	
$H_2C=CH—CH_2(OH)$	Eb.	97°	+ 6°
$—CH_2(OAc)$	—	103°	
$HC\equiv C—CH_2(OH)$	Eb.	115°	+ 10°
$—CH_2(OAc)$	—	124°—125°	

G. — Alcools et acétates phénylés.

Le groupement phényle C_6H_5 détermine dans l'intensité du caractère „alcool", et par conséquent dans le coefficient de leur „association physique", une influence plus considérable, dans le sens négatif, que le groupement „méthyle" CH_3.

Aussi les différences de volatilité entre les alcools et les acétates correspondants sont-elles, contrairement à ce que l'on pourrait présumer, vu la différence des poids moléculaires, plus considérables entre les dérivés phénylés qu'entre les derivés méthylés correspondants.

Les exemples à citer de ce fait intéressant ne sont malheureusement pas nombreux.

Dérivés primaires.

$CH_3—CH_2(OH)$	Eb. 78°	
$--CH_2(OAc)$	— 77°	+ 1°
$C_6H_5—CH_2(OH)$	Eb. 206°	
$—CH_2(OAc)$	— 216°	+ 10°
$CH_3—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 97°	
$—CH_2(OAc)$	— 151°	+ 4°
$C_6H_5—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 212°	
$—CH_2(OAc)$	— 224°	+ 12°

Dérivés secondaires.

$CH_3—CH(OH)—CH_3$	Eb. 82°	
$—CH(OAc)$	— 88°	+ 6°
$C_6H_5—CH(OH)CH_3$	Eb. 203°	
$—CH(OAc)—$	— 213°—216°	10° à 13°
$CH_3—CH(OH)—CH_3$	Eb. 99°	
$—CH(OAc)—$	— 111°	+ 12°
$C_6H_5—CH(OH)—CH_2—CH_3$	Eb. 212°	
$—CH(OAc)—$	— 227°—228°	15° à 16°

Il suit de là ce fait, assez singulier, que les différences de volatilité, du chef du remplacement de $—CH_3$ par $—C_6H_5$ sont plus considérables entre les acétates qu'entre les alcools.

$CH_3—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 97°	115°
$C_6H_5—CH_2—CH_2(OH)$	— 212°	
$CH_3—CH_2—CH_2(OAc)$	Eb. 101°	123°
$C_6H_5—CH_2—CH_2(OAc)$	— 224°	

Cette influence exercée par la présence de C_6H_5 paraît ne se produire que dans un rayon fort étroit, alors que le groupement est lié directement aux chaînons „alcool" ou „acétate", il semble que l'interposition d'un groupement $—CH_2—$ la fait déjà disparaitre, comme le montrent les composés suivants:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. + 116°	+ 9°
$—CH_2(OAc)$	— 125°	
$C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 235°	+ 9° à 10°
$—CH_2(OAc)$	— 244°—245°	

Sur la volatilité comparée dans certains groupes de composés carbonés mixtes [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

PREMIÈRE PARTIE.

Des composés éthyléniques mixtes $XCH_2—CH_2X'$.

Il serait inutile de faire remarquer encore la relation étroite qui existe, dans les composés carbonés, entre la volatilité et les circonstances diverses de leur composition.

A ce titre, il m'a paru intéressant de faire l'étude comparative de cette propriété dans divers groupes de composés mixtes. Cette étude, comme on le verra au cours de ce travail, est de nature à faire apercevoir certaines relations, d'un genre délicat, qui échappent aisément à l'observation.

Mon attention s'est fixée tout d'abord sur les combinaisons éthyléniques $XCH_2—CH_2X'$; ce sont les seules que je considérerai ici. Il y a de cela plusieurs raisons: les combinaisons éthyléniques, étant les plus aisées à obtenir, sont les plus nombreuses et les plus variées quant à leur composition; ce sont, en outre, les plus simples parmi les combinaisons mixtes poly-carbonées; enfin, constituées

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), nos 9—10, pp. 842—855, 1907.

des deux moitiés symétriques et identiques du radical éthylène $H_2C=CH_2$, leur manière d'être est imputable exclusivement à la nature des radicaux fonctionnels X et X′ qu'elles renferment.

A n'envisager les choses que d'une manière superficielle, il semblerait que la volatilité des combinaisons éthyléniques mixtes est une question du genre le plus facile à résoudre; on pourrait croire que leur point d'ébullition doit être situé à la moyenne arithmétique des points d'ébullition des combinaisons simples correspondantes. Il en est parfois ainsi, mais il est loin d'en être toujours ainsi, et cette circonstance suffit déjà pour faire penser qu'il faut voir dans la volatilité des mixtes autre chose qu'une simple question gravimétrique. En outre, si l'on remarque que parfois le point d'ébullition d'un mixte dépasse la moyenne des points d'ébullition des simples correspondants, et parfois reste en deçà, on pourrait croire que la volatilité de ces composés n'est soumise à aucune règle fixe, je dirais volontiers abandonnée au hasard, s'il ne me répugnait absolument d'employer ce mot vide de sens. Il n'en est pas ainsi et je me propose de faire voir dans cette note que la volatilité des composés éthyléniques mixtes, par rapport à celle des composés simples correspondants, est déterminée par la nature et les propriétés des radicaux ou groupements fonctionnels, X et X′, divers qu'il renferment.

Mais avant d'aborder cette question en elle-même, je crois utile de formuler quelques observations d'un ordre général:

1° Que parfois il s'exerce entre les composants divers ou même entre les composants identiques des combinaisons poly-atomiques, certaines réactions combinatives, à la façon de ce qui se passe entre molécules distinctes et séparées;

2° Que les formules moléculaires habituellement en usage ne s'appliquent véritablement qu'à l'état gazeux; qu'à l'état liquide, les vraies molécules des

corps en sont un multiple par un coefficient *n* qui en est le coefficient d'association;

3° Que ce coefficient d'association *n* est de valeur fort inégale, suivant la nature des corps ou des composants fonctionnels qui en sont des fragments, relativement très élevé dans l'eau et les dérivés hydroxylés en général, faible ou même approchant de la nullité dans les hydrocarbures, les dérivés haloïdes, éthers, etc.;

4° Que le point d'ébullition, qui est celui où un liquide est ramené ou censé ramené à la forme moléculaire, est fortement influencé par le degré ou coefficient d'association, s'abaissant quand il s'abaisse, comme on le voit dans certains alcools, notamment l'alcool méthylique, par rapport à l'eau.

Trois cas peuvent se présenter, en ce qui concerne les points d'ébullition des composés éthyléniques mixtes $XH_2C—CH_2X'$ par rapport à ceux des composés simples correspondants:

Premier cas.

Le point d'ébullition du mixte est sensiblement la moyenne arithmétique entre les points d'ébullition des deux simples correspondants.

C'est évidemment le cas le plus simple et, en apparence, le plus naturel.

Il en est ainsi pour divers genres de combinaisons mixtes:

1° Celles qui renferment des groupements ou radicaux fonctionnels divers, mais d'une parfaite équivalence à tous les points de vue, tels que, notamment, les corps halogènes Cl, Br, I.

$H_2C—Cl$ Eb. 84°
|
$H_2C—Cl$

$H_2C—Br$ Eb. 132°
|
$H_2C—Br$

$H_2C—Cl$ Eb. 108°
|
$H_2C—Br$

La moyenne arithmétique est 108°.

On peut admettre que les coefficients d'association, très faibles d'ailleurs, des éthers haloïdes Cl, Br et I, sont sensiblement égaux et ne diffèrent que faiblement [1]).

La question se réduit ici à une pure question gravimétrique.

Il en est évidemment de même pour les résidus halogéniques $O—CO—C_nH_{2n+1}$ des acides gras poly-carbonés voisins, de structure identique. Aussi, le point d'ébullition de ces éthers mixtes de l'éthylène est-il sensiblement situé à la moyenne des points d'ébullition des éthers simples, bi-acides, correspondants.

$CH_2(C_2H_3O_2)$	Eb. 186°	Moyenne.
|		198°
$CH_2(C_2H_3O_2)$		
$CH_2(C_3H_5O_2)$	Eb. 210°	
|		
$CH_2(C_3H_5O_2)$		
$CH_2(C_2H_3O_2)$	Eb. 198°	
|		
$CH_2(C_3H_5O_2)$		
$C_2H_4 . (C_3H_5O_2)_2$	Eb. 210°	222°5
$C_2H_4(C_4H_7O_2)_n$	Eb. 240°	
$C_2H_4 < (C_3H_5O_2)\ (C_4H_7O_2)_n$	Eb. 222°	

Nul doute qu'il en soit ainsi également des résidus halogéniques d'acides également carbonés, mais de structure différente dans le groupement C_nH_{2n+1} accolé au carboxyle OC—OH.

---

[1]) Pour C_2H_5, I et C_2H_5. Br, on indique respectiveement 1.30 et 1.19 à 15° (Traube), 1.38 et 1.44 (Vaubel).

Je ne citerai que le cas de la butyro-isobutyrine éthylénique:

		Moyenne.
$C_2H_4 . (C_4H_7O_2)_2$ n	Eb. 240°	233°5
$C_2H_4 . (C_4H_7O_2)_2$ iso.	Eb. 227°	
$C_2H_4 < C_4H_7O_2$ n. $C_4H_7O_2$ iso.	Eb. 235°	

Je citerai encore, comme devant se ranger dans ce groupe, les éthers mixtes du glycol éthylénique. Malheureusement, on n'en connaît qu'un seul en ce moment, le glycol méthylo-éthylique $C_2H_4 < OCH_3 / OC_2H_5$, qui constitue un exemple assez peu avantageux, vu la différence considérable qui existe entre les alcools H_3C-OH et $H_3C-CH_2(OH)$. Toutefois, son point d'ébullition se rapproche beaucoup de la moyenne de ceux des deux éthers simples correspondants:

H_2C-OCH_3 / H_2C-OCH_3	Eb. 83°	Moyenne. 103°
$H_2C-OC_2H_5$ / $H_2C-OC_2H_5$	Eb. 123°	
H_2C-OCH_3 / $H_2C-OC_2H_5$	Eb. 100°—101°	

2° On observe un rapport analogue de volatilité entre les points d'ébullition des composés simples et celui du composé mixte qui renferme des radicaux ou groupements entre lesquels n'existe pas, à la vérité, d'équivalence fonctionnelle proprement dite, mais qui s'équivalent toutefois au point de vue de l'association moléculaire. Sous ce rapport, Br et OC_2H_5 peuvent être mis en parallèle.

	Coefficient d'association.
$CH_3--CH_2(OH)$	2 11 (Longinescu).
$CH_3-CH_2(Br)$	1.19 (Traube).
$CH_3-CH_2(OC_2H_5)$	1.13 (Longinescu).

Aussi, le point d'ébullition de l'éther éthylique mono bromé primaire est-il à la moyenne arithmétique de ses deux simples correspondants:

$H_2C-OC_2H_5$ $H_2C-OC_2H_5$	Eb. 123°	Moyenne. 127°5
H_2C-Br H_2C-Br	Eb. 132°	
CH_2-Br $CH-(OC_2H_5)$	Eb. 127°--128° (L. H.).	

Une équivalenee aussi complète n'existe peut-être pas entre *Cl* et $-OC_2H_5$, car l'éther mono-chloré primaire a un point d'ébullition quelque peu plus élevé que la moyenne des deux simples qui lui correspondent.

H_2C-Cl H_2C-Cl	Eb. 84°	Moyenne. 103°5
$H_2C-OC_2H_5$ $H_2C-OC_2H_5$	Eb. 123°	
H_2C-Cl $H_2C-OC_2H_5$	Eb. 107°—108° (L. H.).	

Deuxième cas.

Le point d'ébullition du mixte est supérieur à la moyenne arithmétique des points d'ébullition des composés simples correspondants.

Ce rapport se constate dans diverses circonstances:

1° Lorsqu'il s'exerce une action combinative entre les groupements ou radicaux fonctionnels différents, existant dans le composé mixte.

Ainsi en est-il pour les amines-alcools. On sait que la méthyl-amine $H_2N—CH_3$ se combine avec un certain échauffement à l'alcool méthylique $HO—CH_3$...; aussi l'éthanol-amine qui en est constituée par les deux fragments $H_2C(—OH)$ et $H_2C(—NH_2)$ a-t-elle un point d'ébullition notablement plus élevé que la moyenne des points d'ébullition des deux composés éthyléniques simples correspondants.

$H_2C—OH$ — Eb. 196° — Moyenne.
$H_2C—OH$ — 156°

$H_2C—NH_2$ — Eb. 116°
$H_2C—NH_2$

$H_2C—OH$ — Eb. 171°
$H_2C—NH_2$

Le fait est d'autant plus remarquable qu'ici toute considération gravimétrique doit être écartée, les radicaux OH et NH_2 ayant, à peu de chose près, le même poids: 17 et 16.

Cette action combinative des radicaux $—NH_2$ et —OH cessant entre $—NH_2$ et les groupements éthers simples $—OC_2H_5$, etc., on observe, comme nous le verrons plus loin, d'autres rapports de volatilité quant à l'oxyéthyl éthylène-amine $(NH_2)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$.

2° Il en doit être ainsi dans les composés mixtes renfermant un radical ou composant fonctionnel répondant à un coefficient d'association supérieur. C'est le cas pour les dérivés haloïdes de substitution de l'éther acétique $XCH_2—CH_2(OCO—CH_3)$ et notamment le chloro-acétate d'éthylène $ClCH_2—CH_2(C_2H_3O_2)$.

$H_2C—Cl$ | $H_2C—Cl$ — Eb. 84°

$H_2C(C_2H_3O_2)$ | $H_2C(C_2H_3O_2)$ — Eb. 186°

Moyenne. 135°

Or, le chloro-acétate d'éthylène $ClCH_2—CH_2(C_2H_3O_2)$ bout à 145°—146°. Eu égard à sa nature et notamment à l'abondance de l'oxygène qu'il renferme, le composant oxy-acétique $O.CO—CH_3$ détermine dans le composant éthylénique correspondant $H_2C(—O.CO—CH_3)—Cl$ un coefficient d'association plus considérable que celui qui existe dans $H_2C(—Cl)$.

Troisième cas.

Le point d'ébullition du mixte est inférieur à la moyenne des points d'ébullition des composés simples correspondants.

Un bel exemple de ce fait est fourni par la monobromhydrine éthylénique $C_2H_4 < \begin{matrix} OH \\ Br \end{matrix}$.

CH_2Br | CH_2Br — Eb. 132°

$CH_2(OH)$ | $CH_2(OH)$ — Eb. 196°

Moyenne. 164°

$CH_2(OH)$ | CH_2Br — Eb. 150°

Le glycol mono-éthylique en constitue un autre non moins intéressant.

$H_2C—OH$ | $H_2C—OH$ — Eb. 196°

$H_2C—OC_2H_5$ | $H_2C—OC_2H_5$ — Eb. 123°

Moyenne. 159°5

$H_2C—OH$ | $H_2C—OC_2H_5$ — Eb. 134°—135°

Il est aisé de se rendre compte de ce rapport. La substitution à l'un des hydroxyles —OH du glycol, d'un radical tel que Br ou $O.C_2H_5$ dont les coefficients d'association sont très faibles, et en tout cas notablement plus faibles que celui de l'hydroxyle, détermine dans le coefficient d'association moléculaire de la molécule éthylénique une diminution notable et par conséquent un abaissement du point d'ébullition dans le composé mono-hydroxylé.

Un rapport du même genre se constate, d'une manière intéressante, dans les dérivés amidés.

$H_2C—NH_2$ | $H_2C—NH_2$ — Eb. 116°

$H_2C—OC_2H_5$ | $H_2C—OC_2H_5$ — Eb. 123°

Moyenne. 120°

En fait, l'éthyl-oxy-éthylène amine de Knorr bout à 108°—109°. Il en était tout autrement de l'hydroxy-éthylène amine $(HO)CH_2—CH_2(NH_2)$ qui bout à 171°. Au point de vue de leurs relations avec le groupement $—NH_2$, il y a une différence essentielle entre —OH qui s'y combine et $—OC_2H_5$ dont l'aptitude combinative a disparu.

On remarquera que dans ces trois groupes de composés éthyléniques, la substitution successive des radicaux ou groupements qu'ils renferment, les uns par les autres, détermine des effets divers dans le point d'ébullition des composés qui en résultent:

a) Dans le premier groupe, la première et la deuxième substitution affectent le point d'ébullition de la même manière, soit pour l'abaisser soit pour l'élever, suivant les composés simples que l'on considère:

CH_2Cl	Eb. 84°	
CH_2Cl		+ 24°
CH_2Cl	— 108°	
CH_2Br		+ 24°
CH_2Br	— 132°	
CH_2Br		

b) Dans le deuxième groupe, la seconde substitution détermine une modification dans le point d'ébullition du composé simple, beaucoup plus considérable que la première:

$CH_2—OH$	Eb. 196°	
$CH_2—OH$		— 25°
$CH_2—OH$	— 171°	
$CH_2—NH_2$		— 55°
$CH_2—NH_2$	— 116°	
$CH_2—NH_2$		

c) Dans le troisième groupe, au contraire, l'effet déterminé par la seconde substitution est plus faible que celui produit par la première:

$CH_2—OH$	Eb. 196°	
$CH_2—OH$		— 46°
$CH_2—OH$	— 150°	
$CH_2—Br$		— 18°
CH_2Br	— 132°	
CH_2Br		

Ces différences de rapports d'intensité d'influence trouvent aisément leur explication et leur raison d'être dans la différence exercée sur l'élévation des coefficients d'association par la substitution de ces radicaux les uns aux autres.

Là où l'on peut admettre que le coefficient d'association du composé simple primitif n'est pas ou n'est pas sensiblement affecté, le fait se réduit à une simple question gravimétrique, et de là l'existence d'une volatilité moyenne, strictement ou presque strictement égale à celle du composé mixte.

La diversité de modification dans les coefficients d'association a pour résultat ces différences d'effets de la substitution successive sur la volatilité; il est évident que les systèmes —OH et OH, $—NH_2$ et $—NH_2$—OH et NH_2 sont loin d'être équivalents à ce point de vue, de même que l'ensemble des systèmes —OH et OH, Br et Br, Br et OH. Les coefficients d'association sont au maximum dans l'eau et les dérivés hydroxylés qui s'y rattachent; à ce titre, le système hydroxylé double $(HO)CH_2—$, du glycol éthylénique, l'emporte sur le système mixte $(HO)CH_2—$, $—CH_2(NH_2)$ de l'amino-éthanol, et celui-ci, en sa qualité de système encore hydroxylé, l'emporte, en tant qu'association moléculaire, sur le système bi-aminé $(H_2N)CH_2—$ de l'éthylène-amine $(H_2N)CH_2—CH_2(NH_2)$; la conséquence de cette différence est une augmentation de volatilité plus grande, quand le système éthylénique passe du système mixte amido-alcool au système bi-amine, que lorsqu'il passe du système bi-alcoolique au système mixte amido-alcool.

Des rapports de volatilité d'ordre inverse doivent exister entre le glycol et ses bromhydrines successives. Remarquons d'abord que le composant $H_2C—Br$ n'est pas ou très
|
faiblement associé. La première des substitutions de Br à —OH fait disparaître une association d'hydroxyle et, en outre, celle qui résulte de la coexistence des deux groupements hydroxylés $H_2C—OH$ voisins dans le glycol; la
|

seconde substitution bromhydrique ne porte exclusivement son action que sur le seul groupement alcool $H_2C(OH)$ restant. Son influence sur la volatilité du produit doit, par conséquent, être plus faible que la première, comme l'expérience le constate.

$H_2C—OH$	Eb. 196°	
$H_2C—OH$		— 46°
$H_2C—Br$	— 150°	
$H_2C—OH$		— 18°
$H_2C—Br$	— 132°	
$H_2C—Br$		

Quelle que soit l'idée que l'on doive se faire du phénomène de l'ébullition, au point de vue de la chimie moléculaire, il résulte des considérations que je viens d'exposer que ce phénomène est intimement lié, par le degré de chaleur qu'il nécessite, degré qui représente ce que l'on appelle „le point d'ébullition", à l'état d'association du corps qui le subit. Le coefficient d'association des molécules gazeuses, monomoléculaires, pour constituer les molécules multiples existant à l'état liquide, doit donc être regardé comme une donnée du plus haut intérêt, et il est à désirer que les méthodes servant à déterminer cette donnée expérimentale soient perfectionnées, tout à la fois pour les rendre plus aisées et, en leur donnant plus d'extension, leur donner aussi plus de précision et d'exactitude, car, pour le moment, il est difficile de voir, dans les chiffres proposés, autre chose que des indications d'une lointaine approximation, quant à leur valeur réelle.

Je me propose d'examiner dans des communications ultérieures la volatilité comparative des composés mixtes:

1° Dans les composés méthyléniques proprement dits

H_2C—XX′, ou ayant subi une substitution hydrocarbonée, comme par CH_3 dans les dérivés aldéhydiques H_3C—CHXX′, etc.;

2° Dans des dérivés discontinus, tels que les dérivés poly-méthyléniques, tri, tétra, etc., XCH_2—$(CH_2)_n$—CH_2X.

Mais cette étude doit être forcément incomplète, bon nombre de ces combinaisons mixtes des divers genres n'ayant pas encore été appelées à l'existence jusqu'ici.

Sur la couleur du glycol éthylénique et de la glycérine,

PAR *M.* W. SPRING.

Il y a quelques années déjà [1]), je me suis assuré que nombre de substances regardées alors comme incolores, possédaient, au contraire, une coloration spéciale, caractéristique. Il a suffi, pour cela, de les observer sous une épaisseur plus grande que celle qui se trouve ordinairement en usage dans les manipulations courantes. L'histoire de ces substances rappelle donc celle de l'eau qui ne dévoile non plus sa belle couleur bleue qu'à la condition d'être contemplée en masse.

L'étude de la couleur des corps a un intérêt scientifique au même titre que celle de toute autre propriété de la matière, ne fut-ce que parce qu'elle dissipe l'erreur de jugement que l'on a involontairement commise quand on a fait des observations dans des conditions trop peu objectives. De plus, la connaissance de la couleur des corps peut faire saisir certaines relations intéressantes entre la composition, ou la structure moléculaire des corps, et leurs propriétés optiques. A cet égard, je rappellerai que les alcools

---

[1]) Sur la couleur des alcools comparée à la couleur de l'eau. („Bull. de l'Acad. roy. de Belgique", 3me série, t. XXXI, p.p. 246—256, 1896); et sur la couleur et le spectre lumineux de quelques corps organiques. (Ibid., t. XXXII, p.p. 43—51, 1896

se sont montrés d'autant plus bleus sous grande épaisseur, que leur chainon carboné était plus court. Leur analogie avec l'eau, démontrée déjà par leurs propriétés chimiques, trouve donc son expression aussi dans les propriétés physiques. L'alcool méthylique $CH_3.OH$, le plus voisin de l'eau est le plus bleu, tandisque l'alcool amylique, $C_5H_{11}OH$, a une nuance verte. Celle-ci provient de ce que les corps hydrocarbonés, C_nH_m, ne sont pas incolores, mais d'autant plus jaunes-bruns que le nombre d'atomes de carbone de leur molécule est plus grand [1]). Le jaune dû à la partie hydrocarbonée de la molécule d'alcool, s'associant avec le bleu propre au caractère eau, ou, d'une façon plus précise, au groupe OH, produit dans notre oeil, la sensation du vert.

La couleur d'un alcool répond donc à la structure de sa molécule.

Ce point étant établi, j'ai cherché à savoir si le groupe CO était aussi de nature à modifier la couleur des substances hydrocarbonées. Le résultat a été négatif; on peut le traduire en disant que le groupe CO n'est pas chromogène. Cette conclusion se trouve vérifiée par le fait que les acides organiques $C_nH_{2n}O_2$ ont fait voir la même couleur que les alcools; le groupe CO n'a donc pas d'effet plus marqué que le groupement hydrocarboné lui-même.

Enfin, il ne sera peut-être pas inutile de rappeler qu'au cours de ces recherches [2]) j'ai pu constater que les groupes hydrocarbonés tels que CH_3, C_2H_5, etc., sont décelables par l'analyse spectrale, quel que soit l'éther dans la composition duquel ils entrent. Ces groupes produisent, dans le spectre de la lumière qui a traversé les substances organiques passant pour incolores, des bandes d'absorption

---

[1]) Loc. cit. t. XXXI, p.p. 252 et suiv.

[2]) Sur le spectre d'absorption de quelques corps organiques incolores, etc. ce „Recueil", t. XVI, p. 1, 1897.

caractéristiques, dont la position est, à peu de chose près, indépendante de la composition intégrale du corps. En un mot, l'analyse spectrale d'un éther simple, mixte ou composé permet de reconnaitre les groupes alkyles qu'il contient, comme elle découvre instantanément certains éléments dans les matières minérales.

Les recherches que je viens de rappeler sont resté inachevées par suite de la difficulté de se procurer les matières à utiliser, à la fois, en quantités suffisantes pour permettre une observation sous plusieurs mètres d'épaisseur et aussi à un degré de pureté tel que leur couleur ne soit pas altérée. Je me trouve néanmoins en état, aujourd'hui, d'apporter un léger complément aux observations précédentes; celui-ci touche la question de savoir si l'accumulation des groupes chromogènes, par exemple, des groupes OH, dans une même molécule, exerce une influence sur l'intensité de la coloration du composé? Cette question est intéressante parce que, suivant la réponse positive ou négative qu'elle recevra, on saura si l'origine de la couleur se trouve vraiment dans les parties constituant la molécule, ou bien dans la molécule elle même considérée comme un ensemble.

A cet effet, j'ai comparé la couleur du glycol, $C_2H_4(OH)_2$, avec celle de l'alcool éthylique C_2H_5OH. Dans ces substances, le chainon carboné a la même longueur C_2 et les corps ne différent, en somme, que parce que l'un d'eux est deux fois plus alcool que l'autre, si l'on peut s'exprimer de la sorte. Si le glycol est vraiment plus bleu que l'alcool, toutes autres conditions restant égales, le rôle de colorant joué par le groupe OH sera établi et l'on devra lui reconnaitre une influence colligative.

A l'occasion de cet examen, j'ai repris aussi, à titre de contrôle, les observations que j'avais faites antérieurement sur la glycérine $C_3H_5(OH)_3$ [1]). La matière dont je m'étais

[1]) Loc. cit. p.p. 44–45, 1896.

servi dans mes premières observations m'a paru laisser à désirer dans sa transparence; elle pouvait donc avoir conduit à une conclusion erronée.

A la vérité, la glycérine n'est pas tout à fait comparable avec le glycol et encore moins avec l'alcool, puisque sa molécule renferme un atome de carbone de plus, mais il est quand même utile de l'examiner pour s'assurer si l'effet des trois groupes oxhydryles OH l'emporte, ou non sur le chainon carboné.

L'examen des substances a eu lieu, comme dans mes observations antérieures, dans de longs tubes en verre enveloppés de papier noir et placés parallèlement pour faciliter les comparaisons. Comme il s'agissait surtout de vérifier l'effet produit par les groupes OH, il fallait nécessairement prendre une disposition telle que la lumière traversât le même nombre de molécules de l'une et de l'autre substance avant de pénétrer dans l'oeil de l'observateur. Pour cela, il suffit de donner aux tubes une longueur proportionnelle au volume moléculaire respectif des corps, c'est à dire au quotient du poids moléculaire par la densité. Ainsi, le tube rempli d'alcool doit, par exemple, avoir une longueur de 5.75 et le tube de glycol $4^{m}96$, les volumes moléculaires de ces substances étant respectivement 57.5 et 49.6. Pour la glycérine, il faut, de même, un tube de $7^{m}25$, comme on peut le calculer.

Toutefois, ces dimensions théoriques ont dû être modifiées au cours des observations parce que l'expérience a montré l'impossibilité de préparer du glycol, ou de la glycérine, dans un état complètement sec, sans provoquer une altération de leur composition.

Ce fait ayant une grande importance pour le problème qui nous occupe, je crois devoir entrer dans quelques détails à son sujet.

Je dois le glycol qui m'a servi, à l'obligeance de M. F. Schwers étudiant, qui a bien voulu préparer, pour

ces observations, près de $1^1/_2$ Kg. de matière pure. Il me sera permis, en le remerciant encore, de rendre hommage à son habileté et à sa persévérance.

Le produit, parfaitement limpide d'ailleurs, s'est montré jaunâtre et non bleu, dans le tube de 4^m96. Pour m'assurer si cette couleur jaunâtre était essentielle ou peut-être accidentelle, j'ai abandonné le glycol à la lumière du jour pendant plusieurs mois, puis je l'ai examiné de nouveau: je l'ai trouvé plus foncé que d'abord. On doit conclure de là que le glycol pur s'altère lentement, comme une foule de substances organiques et qu'il se charge de matières brunes qui, à la vérité, ne se révèlent que sous une grande épaisseur de matière. Il est dès lors probable que le produit qui a été examiné d'abord était déjà en voie d'altération.

J'ai essayé de le débarasser de ces matières brunes en le soumettant à une nouvelle distillation dans le vide; mais le résultat n'a pas répondu à mon attente. J'ai pensé alors pouvoir retenir les matières brunes par la filtration répétée sur du noir animal fraichement calciné. L'effet produit a été désastreux: le glycol, quoique d'apparence bien limpide sous faible épaisseur, était devenu presqu'opaque sur l'épaisseur de 4^m96 à la suite de ce traitement. Je l'ai éclairé alors fortement après l'avoir retiré du tube, suivant la méthode que j'ai pratiqué déjà en 1899 [1]) pour découvrir les parcelles ultramicroscopiques et il a été facile de constater, dans ces conditions, la présence de légions de particules de charbon; celles-ci, qui provenaient évidemment du noir animal, ne se laissaient retenir par aucun filtre.

Les conditions étant telles, il fallait renoncer à la solution

---

[1]) Voir: „Sur la diffusion de la lumière par les solutions" et „Sur l'illumination de quelques verres". Ce „Recueil", t. XVII, p. 239 et t. XIX, p. 339.

Malgré la date de ces travaux, l'ultramicroscopie passe, aujourd'hui comme due exclusivement à Siedentopf et Zsigmondy, qui sont pourtant venus plus tard.

lu problème posé. Me souvenant, cependant, de la facilité ıvec laquelle j'avais pu préparer, antérieurement, de l'eau ›ptiquement vide, par la simple filtration sur une ;ouche épaisse de noir animal, j'ai pensé à m'assurer si la ›résence d'un peu d'eau dans le glycol ne rendrait pas la iltration sur le noir efficace. Une objection se dressait, à a vérité, devant cette manière de faire: il était à craindre ıue l'addition de l'eau ne changeat la couleur propre du ;lycol; mais j'ai pu m'assurer que cette crainte était vaine. En effet, après avoir ajouté au glycol sec environ le ;inquième de son volume d'eau, soit, en poids, près de 13%, je l'ai examiné dans le tube de 4^m96. Sa nuance ı'avait pas changé d'une manière visible [1]) ce ıui prouve que l'addition de l'eau ne modifie pas la couleur.

J'ai agité ensuite le liquide avec du noir animal récemnent calciné, puis je l'ai filtré à plusieurs reprises au ravers du noir. Cette fois, il est devenu bien limpide et l était bleu dans le tube de 4^m69. Ceci montre donc ıue la couleur jaune, brune vue d'abord était due à la présence accidentelle de matières étrangères que le ıoir animal retient, mais seulement en présence d'une ;ertaine quantité d'eau.

J'ajouterai que la glycérine se comporte comme le glycol vis à vis du noir animal. De la glycérine distillée récemnent, dans le vide, avec le secours d'un courant de vapeur l'eau, puis desséchée autant que possible, s'est montrée verdâtre sous grande épaisseur, ainsi que je l'avais déjà ;onstaté en 1899 (loc. cit.). En la traitant par le noir ınimal, on l'assombrit; mais si on l'additionne d'eau, à raison de $^1/_5$ environ de son volume, elle abandonne ses ıubstances colorantes au noir animal.

J'ai tenu à m'assurer si l'alcool sec lui-même (C_2H_5OH)

---

[1]) Il est à remarquer que la quantité d'eau mêlée au glycol équivaait à une épaisseur de 99 centimètres seulement $\frac{(4^m96)}{5}$ et que sous ;ette épaisseur, la couleur de l'eau est à peine perceptible.

se comporte comme le glycol ou la glycérine. En fait, de l'alcool absolu, récemment distillé, qui était bleu sous une épaisseur de 5^m75 est devenu jaune sombre après 5 filtrations sur du noir animal; il ne s'est clarifié, par filtration, qu'après avoir été mêlé d'eau; alors sa couleur a reparu dans toute sa pureté.

Cette question du rôle joué par l'eau dans l'absorption des matières colorantes par le noir animal demande à être élucidée, mais pour ne pas nous écarter de notre sujet actuel, nous allons procéder à la comparaison de la couleur des liquides dont nous disposons.

Nous devons, tout d'abord, modifier les longueurs des tubes d'observation de manière à tenir compte de la proportion d'eau introduite dans le glycol et dans la glycérine.

On remarquera d'abord que puisque le glycol renferme le cinquième de son volume d'eau, on pourra assimiler le tube de 4^m96 à un tube de 3^m97 rempli de glycol sec, qui serait suivi d'un tube de 0^m99 rempli d'eau, car: $4.96 : 5 = 0.99$. Cette remarque servira de base pour la construction du tube à glycérine ainsi que du tube à alcool.

Le volume moléculaire de la glycérine étant de $\frac{92}{1.27} = 72.5$, tandis que celui du glycol est $\frac{62}{1.25} = 49.6$, on connaitra l'épaisseur de glycérine à comparer avec 3^m97 de glycol sec (voir plus haut) par la relation:

$$49.6 : 72.5 = 3.97 : x\,;\ \text{d'où}\ x = 5^m80$$

or, la glycérine ayant été additionnée d'eau à raison de $^1/_5$ de son volume, l'épaisseur 5^m80 devra être augmentée de $5.80 : 5 = 1^m16$, de sorte que la longueur totale du tube à glycérine chargée d'eau qui contiendra, en tout, autant de molécules de $C_3H_5(OH)_3$ et de H_2O qu'un tube de 4^m96, de glycol chargé de la même proportion d'eau sera, avec une approximation suffisante: $5^m80 + 1^m16 = 6^m96$.

On calcule de même que le tube à alcool chargé d'eau, à comparer avec les précédents, devra mesurer 5^m60.

A côté de ces trois tubes j'en ai placé un quatrième, de 2^m87 de long, destiné à recevoir de l'eau pure, à fin de comparaison.

Passons à présent, aux résultats des observations définitives. Nous pouvons les énoncer en forme de conclusions de ces recherches.

1°. Dans les conditions réalisées, les quatre substances: glycérine, glycol, alcool et eau sont bleues.

Bien qu'une mesure quantitative de l'intensité de la couleur bleue ne soit pas possible, pour le moment, surtout par suite de l'incertitude qui règne, malgré tout, au regard de la pureté absolue des corps à comparer, on est frappé des faits suivants.

2°. L'alcool et l'eau donnent la même impression de bleu. Le ton verdâtre que j'avais vu lors de mes premières observations, en 1899, ne s'est pas manifesté cette fois. Il est plus que probable qu'il devait son origine à une purification moins complète de l'alcool.

3°. Le glycol et la glycérine sont d'un bleu plus foncé que l'alcool, ils laissent passer moins de lumière que l'alcool ou l'eau. Une estimation photométrique faite par interposition de lames de verre enfumé entre les tubes et l'oeil permet de dire que le glycol est moins transparent de moitié, environ, que l'alcool. Ce résultat concorde avec le fait que la molécule de glycol contient deux fois autant de groupes OH que la molécule d'alcool.

4°. La transparence de la glycérine ne diffère pas beaucoup de celle du glycol, de sorte que l'effet des groupes OH ne se marque pas d'une manière simple. Ceci peut être dû soit à un défaut de pûreté de la glycérine employée, soit à cette circonstance que la molécule de glycérine étant plus riche en carbone que celle du glycol, ne souffre pas une comparaison immédiate.

En somme, il est établi que les corps carbonés qui ren-

ferment un ou plusieurs groupes OH ont, comme l'eau pure, une couleur bleue. L'intensité de cette couleur étant en rapport avec le nombre de ces groupes OH contenus dans les molécules, si elle ne lui est pas directement proportionnelle, on doit regarder l'origine des phénomènes de coloration des substances ici reprises, comme en relation étroite avec la nature et le nombre des parties dont leurs molécules sont formées plûtôt qu'avec la nature de la molécule considérée dans son ensemble.

Liège, Novembre 1907.

Institut de chimie générale.

Sur la chaleur de formation des composés organiques fluorés [1]),

PAR *M.* FRÉD. SWARTS.

J'ai établi dans un travail antérieur [2]) que la substitution d'un atome d'hydrogène par le fluor dans une chaîne aliphatique dégage environ 58 calories; la chaleur de formation d'un composé fluoré portant les atomes de fluor dans une chaîne grasse est de $n \times 20$ calories supérieure à la chaleur de formation du composé hydrogéné correspondant, n étant le nombre d'atomes de fluor que renferme la molécule.

Dans cette deuxième communication, je donne les résultats de quelques déterminations calorimétriques faites sur des combinaisons aromatiques fluorées, substituées dans le noyau.

J'ai déterminé la chaleur de combustion du fluorbenzol, de l'ortho- et du parafluortoluol, du fluorpseudocumol et des trois acides fluorbenzoïques.

Le fluorbenzol et les deux fluortoluols ont été préparés

---

[1]) Extrait des „Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n° 11, pp. 941—955, 1907.

[2]) „Bull. de l'Acad. roy. de Belgique" (Classe des sciences), n° 8, 1906, p. 557. — „Ce Recueil", 1906, p. 415.

en décomposant les sulfates de diazonium correspondants par un grand excès d'acide fluorhydrique concentré et chaud, suivant la méthode de VALENTINER et SCHWARZ [1]), modifiée par HOLLEMAN et BEEKMAN [2]).

VALENTINER et SCHWARZ décomposent les chlorures de diazonium par l'acide fluorhydrique, mais ce procédé, comme l'ont reconnu HOLLEMAN et BEEKMAN, présente l'inconvénient de fournir un produit renfermant des hydrocarbures chlorés, qu'il est presque impossible de séparer complètement par distillation. Du parafluortoluol préparé de cette manière m'a fourni un acide fluorbenzoïque renfermant 20% d'acide chlorobenzoïque.

La décomposition du sulfate de diazonium par l'acide fluorhydrique donne toujours lieu à la production d'une certaine quantité de phénol, en proportions d'autant plus fortes que l'acide fluorhydrique est plus étendu. Or, la dilution de cet acide se produit fatalement par l'addition progressive de la solution du diazoïque et à la fin de l'opération le rendement devient mauvais. Pour remédier partiellement à cet inconvénient, j'ai diazoté le sulfate d'aniline en solution plus concentrée que ne le recommande BEEKMAN; il se fait dans ces conditions un précipité de sulfate de sodium que l'on essore à la trompe.

Les acides ortho- et para-fluorbenzoïques ont été obtenus par oxydation des toluols correspondants; j'ai préparé l'acide métafluorbenzoïque en décomposant par l'acide fluorhydrique la diazopipéridide de l'acide m. amidobenzoïque, suivant le procédé de WALLACH.

La maison KÖNIG m'a fourni l'échantillon de fluorpseudocumol ayant servi à mes recherches; j'ai purifié le produit par cristallisations répétées jusqu'à obtention d'un point de fusion constant (+ 26°7).

La méthode de combustion et notamment les procédés d'inflammation employés sont ceux que j'ai décrits antérieurement; je me suis quelquefois servi d'une mèche en papier à filtrer (voir précédente communication: acide difluoracétique) pour éviter les ratés dans l'inflammation.

---

[1]) „Zeitschrift für angewandte Chemie".

[2]) „Ce Recueil", 1904, p. 225.

Fluorbenzol C_6H_5Fl. Poids moléculaire : 96.

Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_a (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_a - \vartheta_1$.	$\Sigma\Delta t$.	Correction totale pour amorces et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
0gr0969	0gr0259	0gr0029	0gr0072	2726.96	19.9326	18.0943	1.8383	0.008	286.48	7775.82	
0gr1096	0gr0321	0gr0026	0gr0055	2729.59	20.2040	16.9786	3.2254	0.0886	338.52	7766.36	
0gr0966	0gr0306	0gr0023	0gr0108	2728.89	19.2042	16.4877	2.7165	0.0271	343.19	7778.82	
										Moyenne : 7773.63	746 26

Chaleur de combustion sous pression constante . 746.84 cal.
Chaleur de formation . . . . . 7.26 cal.

p. Fluortoluol C_7H_7Fl. Poids moléculaire : 110.

(ramené au vide).	Poids de naphtaline.	Poids du papier.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_a (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_a - \vartheta_1$	$\Sigma\Delta t$.	Correction totale pour amorces et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories)	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
884	0gr1273	0gr0373	0gr0029	—	2722.89	19.746	16.172	3.574	0.074	1851.27	8199.05	
105	0gr0774	—	0gr0034	0gr0011	2727.37	19.8841	16.926	2.9531	0.0543	705.85	8202.80	
208	0gr0674	—	0gr0027	0gr0017	2727.61	19.3725	16.6184	2.7531	0.0269	961.19	8193.99	
7256	0gr0951	—	0gr0032	0gr0001	2730.88	19.0976	16.446	2.6516	0.0131	912.76	8190.00	
											Moyenne : 8196.72	901.86

Chaleur de combustion sous pression constante . 902.72 cal.
Chaleur de formation . . . . . 14 48 cal.

Orthofluortoluol C_7H_7Fl. Poids moléculaire: 110.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma a t$.	Correction totale pour amorces et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).
1	0gr9685	0gr0706	0gr0032	—	2724.07	20.2327	17.1021	3.1206	0.0401	697.65	8196.75
2	0gr8629	0gr0693	0gr008	—	2724.52	20.2347	17.4325	2.8022	0.0471	692.38	8182.3
3	0gr8908	0gr0043	0gr0037	0gr0014	2724.92	19.9386	16.9561	2.9805	0.0355	928.32	8193.29
4	0gr9197	0gr0721	0gr003	0gr0013	2728.58	19.806	16.822	2.966	0.0368	711.96	8192.47
5	0gr8044	0gr0786	0gr0032	0gr0011	2726.07	20.0901	17.4438	2.6468	0.0584	762.60	8219.74
6	0gr9106	0gr0775	0gr0034	0gr0012	2727.38	19.8852	16.926	2.9592	0.0585	706.98	8190.11
											Moyenne: 8196.49

Chaleur de combustion sous pression constante . 902.47 cal.
Chaleur de formation . . . . . 14.78 cal.

Fluorpseudocumol $C_9H_{11}Fl$. Poids moléculaire: 138.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids du fil.	Volume en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma a t$.	Corrections pour amorce et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).
1	0gr6817	0gr0028	2733.94	19.6773	17.5004	2.1769	0.0142	12.16	8760.40
2	0gr7135	0gr0095	2729.77	19.7003	17.5195	2.2708	0.0172	21.83	8723.03
3	0gr8232	0gr0032	2725.00	18.9831	16.2795	2.0236	0.0197	17.91	8728.23
									Moyenne: 8740.22

Chaleur de combustion sous pression constante . 1207.49 cal.
Chaleur de formation . . . . . 36.51 cal.

.cide o. fluorbenzoïque (2)Fl.C_6H_4.CO_2H(1). Poids moléculaire : 140

[illegible]	Poids de substance (ramené au vide).	Poids du fil.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_2 (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_2 - \vartheta_1$.	$\Sigma\Delta t$.	Correction pour amorce et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en [illegible]
1	1gr2956	0gr0026	2723.10	19.6091	17.186	2.8231	0.0200	11.18	5288.14	
2	0gr8842	0gr0034	2724.84	18.9486	17.328	1.6176	0.0108	18.59	5296.87	
3	1gr2537	0gr0035	2728.25	19.8227	17.416	2.4067	0.0263	15.21	5282.46	
4	1gr3954	0gr0032	2727.00	20.2043	17.762	2.5128	0.0217	13.04	5283.57	
5	0gr8735	0gr0035	2723.24	19.7269	18.038	1.6889	0.0117	17.67	5289.33	
									Moyenne: 5285.17	739.92

Chaleur de combustion sous pression constante . 739.92 cal.
Chaleur de formation . . . . . 108.38 cal.

cide m. fluorbenzoïque (3)Fl.C_6H_4—CO_2H(1). Poids moléculaire : 14

[illegible]	Poids de substance (ramené au vide).	Poids du fil.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_2 (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_2 - \vartheta_1$.	$\Sigma\Delta t$.	Correction pour amorce plus acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories)	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en [illegible]
1	0gr5594	0gr0026	2724,69	19.1678	17.2394	1.9284	0.0105	15,00	5271.06	
2	0gr0490	0gr0029	2728.85	19.6491	17.5401	2.009	0.0208	11.72	5264.30	
3	1gr0237	4gr0029	2725.89	19.7288	17.762	1.9768	0.0167	13.30	5265.37	
									Moyenne: 5266.91	737.36

Chaleur de combustion sous pression constante . . 737.36 cal.
Chaleur de formation . . . . . 111 cal.

Acide p. fluorbenzoïque (4)Fl.C_6H_4.CO_2H(1). Poids moléculaire:

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids du fil.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_a (corrigée).	ϑ_i (corrigée).	$\vartheta_a - \vartheta_i$.	$\Sigma\delta t$.	Correction pour fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion
1	1gr0433	0gr0033	2725.27	18.7004	16.780	2.0104	0.0246	28.99	5283.27	
2	1gr1340	0gr0083	2725.87	19.2387	17.006	2.1727	0.0302	22.81	5270.95	
3	1gr0417	0gr0032	2727.52	19.6426	17.8295	2.0131	0.0066	17.16	5271.48	
4	0gr8798	0gr0085	2725.05	18.4638	16.762	1.7018	0.0122	21.27	5286.26	
5	0gr0055	0gr0032	2726.45	19.8815	17.8496	1.7318	0.0135	12.90	5277.52	
									Moyenne: 5281.69	

Chaleur de combustion sous pression constante . . 739.43 cal.
Chaleur de formation . . . . . 108.87 cal.

Si l'on compare entre elles les chaleurs de combustion des deux fluortoluols isomères, on reconnaît que la différence entre les deux valeurs est minime et de l'ordre des erreurs expérimentales.

o. fluortoluol . . . . . 902.47 cal.
p. fluortoluol . . . . . 902.78 —

La chaleur de formation de l'orthodérivé est très légèrement supérieure (0.29 cal.) à celle du parafluortoluol.

Les positions relatives du méthyle et du fluor n'ont donc guère d'influence sur l'énergie dégagée par la fixation du fluor dans l'anneau aromatique. Stohmann [1]) a constaté un phénomène analogue pour l'ortho- et le paracrésol, dont les chaleurs de combustion sont respectivement de 879.8 et de 880.4 cal.

On constate des différences plus marquées entre les trois acides fluorbenzoïques:

Acide orthofluorbenzoïque . . 739.92 cal.
Acide métafluorbenzoïque . . 737.36 —
Acide parafluorbenzoïque . . . 739.43 —

[1]) Stohmann, „Journ. für prakt. Chem.", 1887, t. XXXV, p. 81.

Si les acides ortho et para ont des chaleurs de combustion sensiblement égales, l'écart étant seulement un peu plus fort que celui que présentent les deux fluortoluols (0.49 au lieu de 0.29 cal.), l'acide métafluorobenzoïque a une chaleur de combustion inférieure de deux calories à celle de ses isomères.

STOHMANN a observé également des différences sensibles entre les chaleurs de formation des acides aromatiques substitués; pour les trois acides oxybenzoïques, c'est le para composé qui est le plus stable, tandis que des trois acides phtaliques, l'acide isophtalique a la chaleur de formation la plus élevée [1]).

L'acide métafluorbenzoïque est le plus stable des trois acides fluorbenzoïques; c'est celui dans lequel l'aptitude réactionnelle du fluor doit être la moins marquée.

Le tableau ci-dessous permet la comparaison entre les chaleurs de formation des dérivés fluorés et des composés hydrogénés correspondants.

Composés hydrogénés.	Chaleur de formation.	Composés fluorés.	Chaleur de formation.	Différence.
C_6H_6	— 4.1 (BERTHELOT)	C_6H_5Fl	+ 7.3	11.4
	— 6.7 (STOHMANN)			14
C_7H_8	+ 2.3 (BERTHELOT)	o. C_7H_7Fl	14.7	12.4
	+ 0.5 (STOHMANN)			14.2
		p. C_7H_7Fl	14.5	12.2
				14
$C_6H_5CO_2H$	94.2	o. $Fl_6CH_4CO_2H$	108.4	14.2
		m. $FlC_6H_4CO_2H$	111	17.8
		p. $FlC_6H_4CO_2H$	108.9	14.7

Les chaleurs de formation du benzol et du toluol données par BERTHELOT dans son traité de thermochimie diffèrent assez sensiblement de celles qui se déduisent des chaleurs de combustion trouvées par STOHMANN pour ces deux hydrocarbures.

[1]) Idem, Ibid., 1892, t. XLV, p. 339.

En adoptant les valeurs trouvées par STOHMANN, on trouve entre les chaleurs de formation des différences beaucoup plus constantes que si l'on fixe son choix sur les données de BERTHELOT.

La différence moyenne est de 14 calories environ; il ne se rencontre un écart quelque peu sensible que pour l'acide métafluorbenzoïque.

Cette différence est bien plus faible que celle que j'ai observée pour les composés fluorés aliphatiques. Elle explique l'aptitude réactionnelle plus grande que le fluor manifeste lorsqu'il est fixé sur le noyau aromatique et qui ressort notamment de la facilité avec laquelle le p. nitrofluorbenzol se transforme en anisol sous l'action du méthylate de sodium [1]).

Le fluor fixé dans une chaîne aliphatique résiste au contraire à l'action des alcoolates; j'ai pu chauffer du trifluortoluol pendant douze heures avec un alcoolate, sans qu'il se fît trace de fluorure alcalin.

Le métafluornitrotoluol est attaqué beaucoup plus difficilement que le para dérivé. Mes mesures calorimétriques me paraissent confirmer les recherches de HOLLEMAN et démontrent, en concordance avec elles, que la métaposition est pour le fluor, vis-à vis des substituants de seconde classe, celle qui assure à cet élément la stabilité maxima, puisque des trois acides fluorbenzoïques, c'est l'acide méta qui a la chaleur de formation la plus grande.

Je me propose d'ailleurs de déterminer la chaleur de formation des nitrofluortoluols.

Le fluorpseudocumol ne figure pas dans le tableau comparatif que j'ai dressé. Il n'est en effet pas directement comparable à l'hydrocarbure correspondant, attendu qu'il est solide, tandis que le pseudocumol est liquide.

Je ne disposais pas d'un échantillon suffisamment important pour pouvoir déterminer la chaleur latente de fusion

---

[1]) HOLLEMAN, „Ce Recueil", 1904, p. 268.

de ce dérivé fluoré, et les essais que j'ai tentés de brûler le corps en le maintenant en surfusion n'ont pas réussi.

Antérieurement à ces tentatives infructueuses, j'avais déterminé la chaleur de combustion du pseudocumol, afin de disposer d'un élément de comparaison. Cette constante thermochimique n'est en effet pas connue avec certitude. Thomson renseigne une chaleur de combustion 1281.5 cal., mais l'exactitude de cette donnée est douteuse.

Stohmann n'a pas fait de mesures directes, mais il a déduit la chaleur de combustion du cumol de celle du benzol et des cuménols. Il a trouvé ainsi 1247.7 cal.

Je donne à titre documentaire les résultats que j'ai obtenus dans des mesures de chaleurs de combustion d'un pseudocumol fourni par Kahlbaum et que j'ai encore purifié par dessiccation et distillation. L'échantillon que j'ai brûlé distillait entre 172° et 172°1.

	Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_0 (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_0 - \vartheta_1$.	ΔH.	Correction pour acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
79	0gr0346	0gr009	2728.36	19.0909	16.074	3.3068	0.0364	352.74	10338.42	
207	0gr0286	0gr003	2728.25	19.386	16.610	2.776	0.0307	291.42	10403.16	
38	0gr0282	0gr0032	2728.89	18.6101	15.840	2.7701	0.0307	292.11	10385.85	
									Moyenne: 10373.74	1244.48

Chaleur de combustion sous pression constante . 1246.5 cal.
Chaleur de formation . . . . . 16.24 cal.

La chaleur de combustion que j'ai trouvée concorde à $^1/_{1000}$ près avec celle qu'avait calculée Stohmann.

La chaleur de formation du fluorpseudocumol **solide** est supérieure de 20 cal. à celle du pseudocumol liquide.

Gand, le 1er Octobre 1907.

Labor. de chimie générale de l'Univ.

Sur la chloruration de l'alcool bifluoré [1]),

PAR *M.* FRED. SWARTS.

Sous insolation, le chlore réagit facilement à froid sur l'alcool bifluoré. L'attaque, assez rapide au début, devient très lente après quelque temps et n'est complète qu'après plusieurs semaines, même lorsqu'on opère dans les conditions d'éclairage les plus favorables.

La lenteur de la transformation ne permet pas de lancer dans l'appareil un courant de chlore continu. Il se fait dans la réaction des corps très volatils qu'il serait impossible de maintenir pendant plusieurs semaines dans l'appareil, même en utilisant un réfrigérant ascendant très puissant, si un courant de chlore traversait continuellement le liquide.

J'ai reconnu, d'autre part, qu'il n'était pas avantageux d'opérer à chaud: la vitesse de réaction n'est pas augmentée d'une manière sensible et les pertes par entraînement deviennent encore plus fortes.

Après divers tâtonnements, je me suis arrêté au mode opératoire suivant:

L'alcool bifluoré était introduit dans un ballon de NORBLAD, d'une capacité de 2 litres. Par l'une des tubulures, j'amenais un courant de chlore sec jusqu'à déplace-

---

[1]) Extrait des „Bull. de l'Acad. roy. de Belgique" (Classe des sciences, n° 4, pp. 339—358, 1907.

ent aussi complet que possible de l'atmosphère du ballon
dernier était ensuite isolé du gazomètre à chlore. Les
oduits gazeux de la réaction traversaient d'abord un tube
chlorure de calcium, puis un flacon laveur contenant
litre d'eau, laquelle servait à fixer l'acide chlorhydrique
les chlorures d'acides volatils qui pouvaient se former.
ce flacon faisait suite une colonne à chaux sodée, absor-
nt le chlore. Les gaz étaient enfin reçus dans un gazo-
ètre formé de deux flacons de MARIOTTE couplés et renfer-
ant une solution à 10 % de soude caustique.

Le bouchon-robinet permettait d'isoler le ballon de
ORBLAD pendant les interruptions de l'opération et d'éviter
nsi le retour en arrière de l'eau du flacon laveur.

Les expérienees furent effectuées pendant les mois d'été,
plein air.

Lorsque les conditions météorologiques étaient favorables,
pouvais réaliser six heures d'insolation journalière.

Je décrirai une expérience faite avec une molécule-
amme d'alcool bifluoré (82 gr.) et qui fut poursuivie du
juillet au 7 août 1906

Au début, la chloruration fut rapide: 1 litre de chlore
ait absorbé en moins d'une heure. Il se fit un dégagement
nt d'un gaz inabsorbable par l'eau et la chaux sodée.

Je constatai une diminution de poids de l'alcool bifluoré;
rès trois jours, la perte était de 10 grammes, elle atteignit
grammes le sixième jour.

A cette diminution de poids fit suite une augmentation
ntinue, mais fort lente. La chloruration devint peu à
u plus difficile, surtout lorsque l'éclairage se faisait par
mière diffuse. Vers la fin de l'expérience, il fallait de un
deux jours, suivant les conditions météorologiques, pour
sorber 2 litres de chlore.

La production d'un gaz insoluble dans l'eau et la soude
arrêta après les premiers jours.

Le vingt-cinquième jour, l'opération fut définitivement
terrompue; l'absorption du chlore ne se faisait plus.

L'augmentation de poids constatée dans la dernière période de la chloruration n'avait pas compensé la diminution initiale: la perte de poids finale était de 9 grammes.

La paroi du ballon était à peine dépolie; le verre n'intervient donc pas ici dans la réaction, à l'encontre de ce que j'ai observé à maintes reprises dans les bromurations de composés fluorés effectuées à chaud, ainsi que dans la chloruration du dichlordifluoréthane.

Le contenu du ballon était homogène; c'était un liquide très mobile, incolore, possédant une odeur très pénétrante de chlorure d'acide.

Il fut soumis à la distillation fractionnée. L'ébullition commença vers 30°; je recueillis d'abord, entre 30° et 50°, un liquide très volatil, dont la condensation exige l'emploi de mélanges réfrigérants et qui fume fortement à l'air humide.

Le thermomètre s'éleva ensuite très rapidement à 100° et la majeure partie du produit brut de la réaction distilla entre 100° et 130°.

Un léger résidu, dont le poids n'atteignait pas 1 gramme, passa à la distillation vers 170°.

J'ai rectifié à plusieurs reprises, au déphlegmateur de Lebel, les deux fractions séparées à la première distillation.

Du liquide bouillant entre 30° et 50°, j'ai isolé un produit à point d'ébullition constant de 34°. Je n'ai pu en retirer aucun corps plus volatil. Les résidus de rectification avaient un point d'ébullition supérieur à 100°.

Les portions distillant entre 100° et 130° m'ont fourni deux produits à point d'ébullition fixe, l'un bouillant à 121°5, l'autre à 134°. Ce dernier est de beaucoup le plus abondant. Le rapprochement des points d'ébullition amène l'obtention d'une quantité notable de produit de distillation à point d'ébullition intermédiaire, ce qui diminue considérablement le rendement en produit pur, lorsqu'on opère sur des masses relativement petites, comme j'étais obligé de le faire.

De 51 grammes de liquide distillant de 100° à 130°, j'ai pu isoler 11 grammes de produit bouillant de 120° à

122° et 30 grammes distillant de 130° à 135°. Le rendement en produit pur bouillant à 134° fut naturellement bien inférieur; je n'en ai obtenu que 16 grammes.

La grande volatilité du composé distillant à 34°, qui se laisse très facilement entraîner par HCl dissous dans le produit brut, ne m'a pas permis d'établir avec quelque rigueur la proportion pour laquelle il intervient. J'en ai isolé 14 grammes.

Il m'a été impossible de purifier la très petite quantité de substance bouillant vers 170°.

Le liquide distillant à 34° est incolore, très mobile, fume fortement à l'air et possède l'odeur irritante et piquante des chlorures d'acide. Il se dissout instantanément dans l'eau avec dégagement de chaleur très notable. La dissolution, de réaction fortement acide, ne précipite pas par l'acétate de calcium, mais fournit un précipité abondant par le nitrate d'argent.

Ce corps est donc le chlorure d'un radical d'acide.

Pour l'identifier, j'en ai fait un dosage acidimétrique.

Un poids connu de substance fut enfermé dans une ampoule scellée, laquelle fut introduite avec une grande masse d'eau dans un flacon bien bouché, puis brisée par agitation.

La neutralisation de $1^{gr}1020$ de substance a exigé $148^{cc}2$ de potasse $n/_{10}$.

Calculé pour $C_2Cl_2Fl_2O$: 149 centimètres cubes.

Le dosage du chlore conduit à l'adoption de la même formule:

$0^{gr}8011$ de substance ont fourni $1^{gr},5454$ AgCl, soit $0^{gr}3815$ Cl ou 47.63%.

Calculé pour $C_2Cl_2Fl_2O$: 47.58%.

Ce corps est le chlorure de difluorchloracétyle $CClFl_2$-COCl; sa constitution ressort de son action sur l'eau et sur l'alcool. Il réagit sur ce dernier avec une très grande violence pour donner du difluorchloracétate d'éthyle, que

j'ai identifié en prenant son point d'ébullition (97°) et sa densité (1.252 à 22°8) [1]).

Le produit distillant à 121°5 se prenait en une masse cristalline à zéro. En le soumettant à une série de cristallisations fractionnées, je suis parvenu à obtenir, à côté d'un liquide distillant entre 122° et 135°, un composé cristallisé, fusible à 22°, et qui est de l'acide difluorchloracétique, comme j'ai pu l'établir par un dosage de chlore et une détermination acidimétrique.

0gr6612 de substance ont donné 0gr7302 AgCl, soit 0gr1806 AgCl ou 27.32%.
Calculé pour $CClFl_2CO_2H$: 27.13%.
0gr5672 de substance furent neutralisés par 43.7 c³ KOH n/10.
Calculé pour $CHFl_2 . CO_2H$: 43.4 c³.

La formation d'acide difluorchloracétique est probablement due à la décomposition du chlorure de difluorchloracétyle par de la vapeur d'eau, dont il fut impossible d'empêcher l'entrée dans une expérience poursuivie pendant près d'un mois.

Le produit le plus intéressant de la réaction est certainement le corps bouillant à 134°. C'est un liquide plus dense que l'eau; celle-ci l'attaque lentement en le transformant en composés solubles dans l'eau et à réaction fortement acide. L'alcool le dissout instantanément; il se produit une réaction assez vive qui donne naissance à du difluorchloracétate d'éthyle. Je croyais être en présence de l'anhydride difluorchloracétique, dont la formation se fût expliquée facilement. Aussi ai-je été très surpris de reconnaître que j'avais entre les mains un polymère du chlorure de difluorchloracétyle, comme il ressort des faits suivants:

Dans un dosage de chlore, j'ai trouvé que

0gr5852 de substance ont fourni 1gr1267 de chlorure d'argent, soit 0gr2786 Cl ou 47.60%,

c'est-à-dire exactement la teneur en chlore du chlorure de difluorchloracétyle.

---

[1]) Voir F. Swarts, „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas", t. XXV, p. 248.

J'ai effectué un dosage acidimétrique à l'aide d'une solution de potasse pure (exempte de chlore).

1^{gr}3769 de substance ont exigé 186^{cc}6 KOH$n/_{10}$ pour leur neutralisation.

La solution neutralisée a été précipitée par le nitrate d'argent.

J'ai obtenu 1^{gr}3275 de AgCl, soit 0^{gr}3283 Cl ou 23.84 $^{0}/_{0}$.

La moitié du chlore se trouve donc dans la molécule à l'état ionisable; la substance est un chlorure d'acide et sa molécule doit neutraliser deux molécules de potasse. Le dosage acidimétrique correspond dès lors au poids moléculaire minimum de 147.7.

Le poids moléculaire de chlorure de difluorchloracétyle est 147.9.

Le composé nouveau a donc la même composition quantitative et la même équivalence acide que le chlorure de difluorchloracétyle. L'alcool le transforme en difluorchloracétate d'éthyle, l'ammoniaque en difluorchloracétamide (voy. plus loin). Il ne saurait donc être qu'un polymère du chlorure de fluorchloracétyle.

Ce polymère est un liquide mobile, à odeur piquante, ne fumant pas à l'air et qui ne se solidifie pas à —80°. L'eau l'attaque lentement; 1^{gr}5 de substance versés dans 200 centimètres cubes d'eau ne disparaissent qu'après soixante heures.

La distillation de ce polymère provoque toujours une décomposition partielle; à chaque rectification se produit un peu de chlorure de difluorchloracétyle bouillant à 34°. On observe donc un phénomène comparable à celui qui accompagne la distillation de la paraldéhyde.

Il est d'ailleurs assez curieux d'observer qu'entre l'aldéhyde et la paraldéhyde, le chlorure de difluorchloracétyle et son polymère, on trouve les mêmes différences de point d'ébullition, soit 100°.

L'idée vient immédiatement à l'esprit qu'un polymère de chlorure d'acide doit être analogue à la paraldéhyde,

étant donnée la similitude de formule d'une aldéhyde et d'un chlorure d'acide. J'ai cherché à vérifier s'il en était ainsi. La grandeur moléculaire a été établie par le procédé d'Hofmann; je me suis efforcé d'opérer à température aussi basse que possible.

Je ne suis pas parvenu à obtenir des résultats satisfaisants à 78° (vapeur d'alcool). Pour réaliser la volatilisation complète à cette température, il faut opérer sous des pressions si faibles et avec des quantités de substance si minimes, que la moindre erreur d'observation produit des variations trop sensibles dans la valeur trouvée de la densité.

J'ai dû opérer à 100°, soit à 34° au-dessous du point d'ébullition.

Voici les résultats obtenus:

Poids de substance.	Température.	Pression en millimètres de mercure.	Volume en centimètres cubes.	Densité.	Poids moléculaire déduit.
0gr1595	100°	161mm0	85.3	9.32	268.2
0gr1615	100°	163mm1	85.5	9.30	268.0

Le poids moléculaire simple étant 147.9, le coefficient de polymérisation est de 1.82.

A des températures plus élevées, il est naturellement plus faible: à 137° (m. xylol), soit à 3° près à la température d'ébullition, il est de 1.75; à 208° (nitrobenzol), il atteint 1.59, ce qui se déduit des déterminations suivantes:

Poids de substance.	Température.	Pression en millimètres de mercure.	Volume en centimètres cubes.	Densité.	Poids moléculaire déduit
0gr1594	137°5	176mm6	88.5	9 02	259.6
0gr1008	208°	149mm	82.8	8.14	234 2

Il ne s'agit pas ici d'un phénomène de dissociation, c'est-à-dire immédiatement réversible.

Après avoir été chauffée à 208°, la vapeur ne revient pas au volume primitif qu'elle occupait à une température plus basse.

C'est ainsi que j'ai observé une tension de vapeur de $9^{mm}6$ à 20° dans le baromètre, avant que celui-ci eût été chauffé à 208°. Après que le polymère a été porté à cette température, sa tension de vapeur à froid devient 55 millimètres; il y a donc eu dédoublement partiel définitif en chlorure $CClFl_2 . COCl$.

Même aux températures les plus basses auxquelles j'ai pu opérer, le poids moléculaire n'atteint pas le double de la vapeur normale; il y a dédoublement appréciable à une température inférieure de 35° au point d'ébullition.

Aussi ai-je cherché à éviter cette décomposition partielle en effectuant les mesures du poids moléculaire à basse température, par cryoscopie dans le benzol.

Le polymère fut pesé et dissous dans un poids connu de benzol. Après avoir établi la variation cryoscopique dans cette solution concentrée, j'ai ajouté du benzol, de manière à opérer sur des dissolutions plus étendues. Le tableau ci-dessous consigne les résultats obtenus:

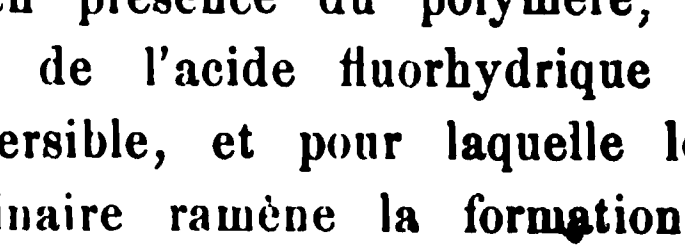
Poids de substance.	Poids de dissolvant.	T_0.	T_1.	E.	Poids moléculaire.
$3^{gr}2461$	$14^{gr}94$	5.294	1.796	3.498	304.7
—	$23^{gr}28$	—	3.027	2.267	301.9
—	$27^{gr}26$	—	3.363	1.931	303.1

Le poids moléculaire reste constant, malgré une variation de concentration dans un rapport sensiblement égal à 2 : 1. Il est légèrement supérieur à $147.9 \times 2 = 295\,8$. Il semblerait donc que la molécule polymérisée fût constituée de deux molécules simples. La solution initiale est, en effet,

très concentrée (22 %) et les déterminations démontrent d'ailleurs que l'on peut négliger complètement l'influence de la dilution sur le dédoublement.

L'existence d'un polymère bimoléculaire est en discordance avec ce que nous savons de la stabilité des anneaux à quatre pièces dont il faudrait admettre l'existence, si la polymérisation se faisait à l'intervention de l'oxygène, comme c'est le cas pour les aldéhydes.

On peut aussi supposer que c'est le fluor qui sert d'élément de liaison. La molécule aurait alors pour constitution



Mais ce serait là le premier exemple d'un cas de polymérisation dans un composé organique du fluor se faisant à l'intervention de ce dernier élément.

J'ai, dans le cours de mes recherches, déterminé le poids moléculaire d'un bien grand nombre de combinaisons fluorées et jamais je n'ai constaté cette tendance du fluor à se combiner à lui-même qui s'observe si fréquemment dans les composés minéraux de cet halogène.

Je ferai remarquer, en outre, que les molécules minérales dans lesquelles le fluor sert d'agent de polymérisation ne sont guère stables. Nous n'en connaissons qu'une à l'état de vapeur: c'est l'acide fluorhydrique. Or celui-ci est déjà complètement dissocié en molécules simples à une température peu supérieure à son point d'ébullition (88°), tandis que le polymère du chlorure de difluorchloracétyle est encore loin d'être revenu à l'état de molécules simples à 208°. De plus, la molécule simple est stable à la température ordinaire en présence du polymère, tandis que la dépolymérisation de l'acide fluorhydrique est une vraie dissociation, réversible, et pour laquelle le retour à la température ordinaire ramène la formation de molécules

doubles. Aussi suis je porté à admettre qu'il s'agit plutôt ici d'un trimère du chlorure $CClFl_2 . COCl$, analogue à la paraldéhyde et dont la dissociation, incomplète à + 5°, conduit fortuitement à un poids moléculaire voisin de celui d'une molécule double.

Quoi qu'il en soit, ce polymère nous fournit le premier exemple connu, je pense, d'un chlorure d'acide polymérisé. Si un chlorure d'acide est une aldéhyde dans laquelle l'hydrogène fonctionnel est remplacé par du chlore, il n'est pas d'exemple, à ma connaissance, que l'on soit parvenu à réaliser cette substitution dans une aldéhyde polymérisée, sans amener la rupture de l'anneau. Ce serait là un argument en faveur de la polymérisation par l'atome de fluor.

La complication moléculaire disparaît lorsqu'on remplace le chlore du chaînon —COCl par l'oxéthyle; je n'ai obtenu par éthérification que du difluorchloracétate d'éthyle bouillant à 97°.

J'ai recherché si la substitution du chlore par NH_2 ne serait pas possible avec conservation de l'état de polymérisation. A cet effet, j'ai préparé la difluorchloracétamide en partant du chlorure polymérisé et aux dépens du difluorchloracétate d'éthyle, et j'ai comparé les deux produits.

Pour obtenir la difluorchloracétamide monomoléculaire, j'ai dissous du difluorchloracétate d'éthyle dans l'alcool absolu et j'ai saturé la solution de gaz ammoniac sec. Le produit de la réaction fut abandonné à lui-même pendant deux jours, puis évaporé dans le vide à la température de 30°. Le résidu solide fut repris par 20 fois son poids de chloroforme bouillant, lequel enlève l'amide, laissant un résidu sirupeux, qui cristallise par refroidissement en beaux cristaux déliquescents de difluorchloracétate d'ammonium, comme l'a prouvé un dosage d'ammoniaque.

La solution chloroformique fut distillée dans le vide et l'amide obtenue fut recristallisée quatre fois du chloroforme. J'obtins ainsi de belles tables fusibles à 78°5 et dont l'analyse a donné le résultat suivant:

0gr4536 de substance ont fourni 0gr4995 AgCl, soit 0gr1238 Cl ou 27.50%.
Calculé pour CClFl,CONH$_2$: 27.34%.

Son poids moléculaire a été déterminé par ébullioscopie dans l'éther.

Poids de substance.	Poids de dissolvant.	T_0.	T_1.	E.	Poids moléculaire.
0gr2688	14gr95	0.53	0.798	0.268	141.8
0gr4850	—	—	1.020	0.49	139.7
0gr652	—	—	1.173	0.643	141.9

Poids moléculaire théorique : 118.67.

L'amide présente donc un léger degré d'association en solution éthérée.

Elle est très soluble dans l'alcool, l'eau et l'éther, peu soluble dans le chloroforme froid, plus soluble à chaud, presque insoluble dans le benzol.

Elle sublime déjà à 100°, mais ne se laisse pas distiller sans décomposition à la pression atmosphérique. Sous 18 millimètres de pression, elle bout à 93°.

Pour obtenir l'amide aux dépens du chlorure polymérisé, j'ai dissous ce dernier dans le benzol et l'ai traité à refus par un courant de gaz ammoniac sec. J'ai évité dans la mesure possible toute élévation de température.

J'obtins un précipité très abondant d'aiguilles soyeuses que j'ai essoré à la trompe et épuisé par l'alcool, afin de séparer l'amide du chlorure d'ammonium. La solution alcoolique fut évaporée dans le vide, jusqu'à siccité, à une température ne dépassant pas 30°. Le résidu fut repris par quarante fois son poids de chloroforme froid. L'amide se dissout. En évaporant la solution chloroformique dans le vide, j'ai obtenu des tables cristallines, qui furent purifiées cinq fois par cristallisation fractionnée. Leur point de fusion est de 78°—79° et, par leur solubilité dans les divers dissolvants, elles se sont montrées identiques à l'amide simple.

Leur pureté a été établie par un dosage de chlore.

0gr344 de substance ont donné 0gr3701 AgCl, soit 0gr093 Cl ou 27.04 %.

J'ai fait également une détermination ébullioscopique du poids moléculaire dans l'éther.

Poids de substance.	Poids de dissolvant.	T_0.	T_1.	E.	M.
0gr2168	11gr46	1.300	1.056	0.244	163.0

Le poids moléculaire trouvé est un peu plus fort que celui que m'a donné l'amide monomoléculaire provenant de l'éther.

La différence ne me paraît pas assez sensible pour que je puisse en conclure à une non-identité des deux produits. Le manque de matière m'a empêché de multiplier les déterminations ébullioscopiques pour l'amide du chlorure polymérisé, et la faible quantité de substance mise en oeuvre expliquerait aisément une erreur expérimentale amenant un écart de l'ordre de celui que j'observe entre les poids moléculaires des deux amides, étant donnée la précision relative des mesures ébullioscopiques. Une différence de 0°01 dans la valeur de E fait varier M de 15 unités.

La coïncidence absolue des points de fusion fait conclure, au contraire, à l'identité des deux amides.

J'ai signalé antérieurement la présence d'un gaz insoluble dans l'eau et la soude parmi les produits d'attaque de l'alcool bifluoré par le chlore.

Ce gaz, desséché par un passage à travers un tube à potasse solide, fut dirigé dans un serpentin de cuivre refroidi à — 15°, puis dans un condenseur plongeant dans un mélange d'acide carbonique solide et d'acétone. Les portions non liquéfiables furent recueillies dans un petit gazomètre.

A — 15°, il ne se produit aucune condensation, mais

dans le condenseur refroidi à — 80° s'est réuni un liquide incolore très mobile. Le gaz échappé à la liquéfaction était de l'air.

La quantité de gaz liquéfié que j'ai obtenu n'était guère importante: 2 centimètres cubes environ. Je l'ai purifié par distillation; ce corps bout vers — 25°. J'ai condensé le produit pur dans une ampoule terminée par des tubes capillaires. La quantité de matière dont je disposais était insuffisante pour pouvoir en remplir un ballon de Chancel par déplacement. J'ai capté le gaz dans une pompe de Geissler et l'ai refoulé dans le ballon de Chancel, préalablement évacué. La détermination de la densité m'a donné comme valeur de cette constante physique 4.22, correspondant au poids moléculaire 121.47.

La combustion du gaz m'a conduit aux résultats suivants:

0gr9834 de substance m'ont donné 0gr3567 CO_2, soit 0gr09728 C ou 9.82 %.
Pas d'eau.

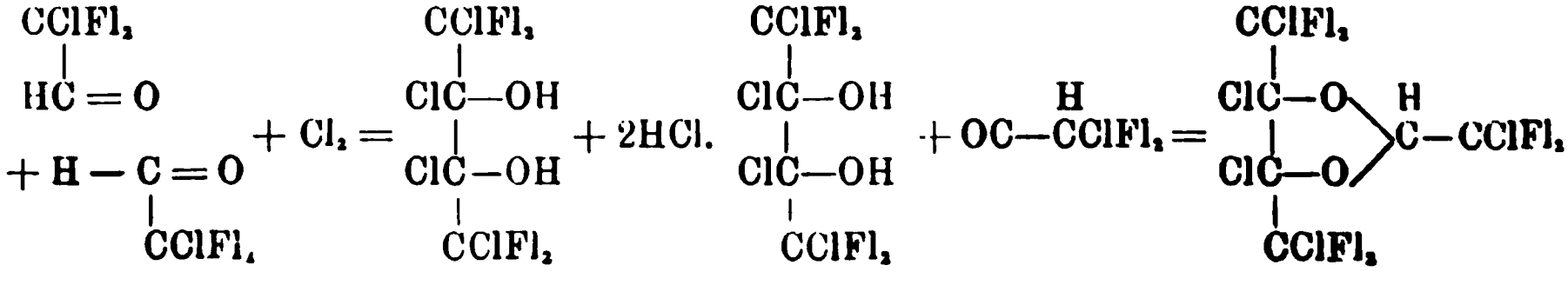
La teneur en carbone et la densité conduisent à la formule CCl_2Fl_2. (P. M = 121.)

L'action du chlore sur l'alcool bifluoré provoque donc la destruction partielle de la molécule, mais cette réaction est tout à fait secondaire. Elle doit donner naissance à de l'anhydride carbonique si elle se fait d'après le schéma

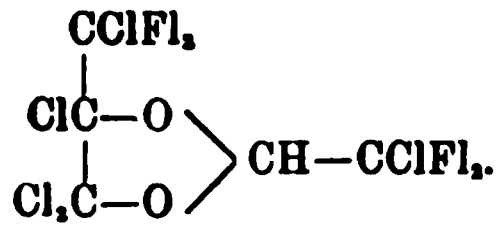
$$CHFl_2CH_2OH + H_2O + 4\,Cl_2 = CCl_2Fl_2 + CO_2 + CHCl$$

et exige l'intervention de l'eau.

Je crois plutôt que son origine est autre. Il n'est pas douteux que, dans le cours de la chloruration, il a dû se former transitoirement une aldéhyde fluochlorée, laquelle a pu se condenser pour former en présence du chlore une chloralide.



Cette chloralide, sous l'action du chlore, se dédoublerait ensuite en CCl_2Fl_2 et en une chloralide



Ce qui me pousse à admettre cette interprétation, c'est la formation d'une petite quantité d'un corps bouillant vers 170°, que je n'ai pu purifier, mais qui a une odeur rappelant absolument celle de la chloralide.

Je n'ignore pas tout ce qu'il y a d'hypothétique dans cette explication de la formation du dichlorfluorméthane. Si l'alcool bifluoré pouvait être obtenu aisément en grandes quantités, il serait possible d'étudier avec plus de précision les produits secondaires de la chloruration, étude à laquelle j'ai dû renoncer provisoirement.

Si on laisse de côté la formation du difluordichlorméthane, on reconnaît que la chloruration poussée à fond de l'alcool bifluoré se fait essentiellement selon l'équation

$$CHFl_2CH_2OH + 3\,Cl_2 = CClFl_2—COCl + 4\,HCl.$$

Une molécule-gramme d'alcool devrait fournir 147 gr. de chlorure de difluorchloracétyle, polymérisé ou non. Le contenu du ballon à la fin de l'opération ne pesait plus que 73 grammes; le rendement serait donc inférieur de moitié au rendement théorique.

Il n'en est pas ainsi. Dans le cours de l'opération, le chlorure de difluorchloracétyle est entraîné par l'acide chlorhydrique et le chlore en excès, et il est fixé par l'eau du flacon laveur.

Le contenu de celui-ci a été neutralisé exactement par le carbonate de sodium. Après avoir filtré le chlorure de sodium qui s'était séparé partiellement, j'ai évaporé la solution dans le vide.

Le résidu salin fut repris par l'alcool absolu bouillant.

L'évaporation de la solution alcoolique me fournit 42 gram-

mes de difluorchloracétate de sodium brut, que j'ai purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool et de benzol.

Cette méthode constitue un excellent procédé d'obtention de difluorchloracétate de sodium pur, lequel est tellement soluble dans l'alcool, et même dans un mélange d'alcool et d'éther, qu'il est difficile à isoler en beaux cristaux. Mais si l'on ajoute à la solution alcoolique deux fois son volume de benzol, on précipite toutes les impuretés.

En plaçant ensuite la dissolution dans un exsiccateur à acide sulfurique, celui-ci enlève peu à peu l'alcool, et le sel insoluble dans le benzol pur cristallise en magnifiques tables transparentes.

Le sel de sodium a été analysé.

0gr6832 de substance ont fourni 0gr3210 Na_2SO_4, soit 0gr10399 Na ou 15.22%.

Calculé pour $CClFl_2CO_2Na$: 15.09%.

42 grammes de difluorchloracétate de sodium correspondent à environ 40 grammes de chlorure d'acide; le rendement en ce dernier atteint donc approximativement 113 grammes dans l'expérience que j'ai décrite, soit 80% du rendement théorique, et la chloruration de l'alcool bifluoré constitue, malgré le temps qu'elle exige, la meilleure méthode de préparation de l'acide difluorchloracétique.

En résumé, la chloruration de l'alcool bifluoré, poussée jusqu'à refus, donne presque exclusivement du chlorure de difluorchloracétyle; une minime quantité de l'alcool est transformée en dichlordifluorméthane, dont la production s'accompagne probablement de celle d'une chloralide fluochlorée.

La formation du chlorure d'acide est précédée probablement de celle d'une aldéhyde, dont l'hydrogène fonctionnel est substitué à son tour par un atome de chlore. La production du polymère résulterait alors de la chloruration d'un méta- ou d'un parafluochloral ($CClFl_2COH$) formé aux dépens de l'aldéhyde primitive.

La réaction diffère donc de celle qui se fait dans la

chloruration de l'alcool éthylique. Ici l'action du chlore s'arrête essentiellement à la production du chloral ou des acétals correspondants; la production d'acide trichloracétique ou de ses dérivés est tout à fait secondaire. On sait qu'il se produit en même temps des quantités importantes de chlorure d'éthyle.

Si la chloruration de l'alcool bifluoré se réalisait d'après le même mécanisme, il devrait apparaître à un moment donné un acétal fluoré que l'acide chlorhydrique dédoublerait en difluorchloréthane $CClH_2—CHFl_2$. Un tel corps devrait bouillir vers 28°. J'aurais dû le retrouver soit à côté du dichlordifluorméthane, soit dans le chlorure de difluoracétyle brut.

La marche différente de la chloruration me paraît due à l'extrême mobilité de l'hydrogène aldéhydique dans l'aldéhyde bifluorée.

J'ai signalé jadis les résultats négatifs des recherches que j'avais tentées en vue d'obtenir ce corps. De nombreux essais infructueux que j'ai tentés depuis n'ont fait que me démontrer davantage l'instabilité de ce composé vis-à-vis des agents oxydants.

J'ai chaque fois constaté que, même lorsqu'on opère avec de grands excès d'alcool et en mitigeant le plus possible l'action de l'agent oxydant, l'aldéhyde qui devrait se produire est immédiatement transformée en acide, l'hydrogène aldéhydique étant substitué par l'hydroxyle, et cette réaction se fait incomparablement plus vite que l'oxydation de l'alcool.

Le même fait se présente lorsque, au lieu d'oxygène, c'est le chlore qui attaque la molécule d'alcool, l'aldéhyde formée passant presque instantanément à l'état de chlorure d'acide, sans qu'il soit possible de l'isoler.

J'ai constaté, en effet, que dans une chloruration incomplète il se forme, à côté de chlorure de difluorchloracétyle, non pas une aldéhyde, mais du chlorure de difluoracétyle et, probablement, un polymère de ce dernier bouillant

vers 114°. J'ai obtenu en effet, par l'action de l'eau sur les produits de la réaction et neutralisation du liquide par la potasse, un mélange de difluoracétate et de chlordifluoracétate de potassium.

L'aldéhyde bifluorée, produit initial de l'action du chlore, passe donc à l'état de chlorure d'acide avant de pouvoir donner soit un acétal, soit un fluochloral.

Le fluor semble avoir sur l'hydrogène aldéhydique une influence analogue à celle que j'ai eu l'occasion de reconnaître à maintes reprises sur l'hydrogène du chaînon CO . OH : il augmente notablement son aptitude réactionnelle.

Dans l'interprétation que j'ai donnée de la formation du chlorure de difluorchloracétyle polymérisée, j'ai admis la formation transitoire d'une paraldéhyde fluorée, et non pas la polymérisation directe du chlorure $CClFl_2$—COCl. Je n'ai en effet pas pu constater jusqu'à présent que ce dernier ait une tendance à la polymérisation.

Je compte poursuivre l'étude de la chloruration de l'alcool bifluoré lorsque les beaux jours seront revenus; mais j'ai tenu à communiquer dès à présent à l'Académie les résultats intéressants auxquels je suis arrivé.

Gand, le 1er Mars 1907.

Labor. de chimie générale de l'Univ.

Sur l'action du chlorure d'aluminium sur le thiophénol,

PAR *M.* J. J. B. DEUSS.

M'étant proposé de préparer des homologues des thiols cycliques par la réaction de FRIEDEL et CRAFTS, j'ai été amené à m'assurer d'abord, si le chlorure d'aluminium seul n'exerçait aucune réaction sur ceux-ci.

A cette fin, j'ai traité du sulfhydrate de phényle, dissous dans de la ligroïne, par $AlCl_3$ et j'ai constaté une réaction: il se produit un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré. Ayant examiné de plus près cette réaction, j'exposerai brièvement dans cette note les premiers résultats obtenus, me réservant de poursuivre mes recherches dans cette direction.

50 grammes de thiophénol C_6H_5SH tout à fait pur, préparé suivant les prescriptions de BOURGEOIS [1]), ont été dissous, pour éviter la formation de produits résineux, dans un grand excès de ligroïne (un demilitre environ) desséchée sur du chlorure de calcium fondu. Cette dissolution maintenue à une douce ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, a été additionnée de 25 grammes de chlorure d'aluminium, qu'on ajoute par petites portions en l'espace de 8 heures. L'emploi d'une plus faible proportion de chlorure d'aluminium laisse inaltérée une quantité plus ou moins considérable du thiophénol.

---

[1]) Ce „Recueil", XVIII, p. 432.

A froid il n'y a pas réaction; le liquide se colore seulement en jaune, mais quand on chauffe il se dégage de l'acide sulfhydrique mélangé d'acide chlorhydrique. Un essai quantitatif fait en recueillant ces gaz dans une solution de potasse m'a montré que par molécule de H_2S il n'y avait qu'un vingtième de molécule de HCl; la formation de celui-ci paraît donc être accessoire.

Lorsque le dégagement d'acide sulfhydrique a pris fin, on traite la masse refroidie par de l'eau et on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction fortement acide. On sépare ensuite la ligroïne surnageante, tandis qu'aux parois du ballon adhère une substance solide brunâtre, qu'on enlève au moyen de chloroforme dans lequel elle se dissout aisément.

Cette substance est très difficile à décolorer même par le noir animal; mais par des cristallisations répétées dans du chloroforme on finit par obtenir des cristaux blancs, à éclat nacré, fondant à 157°—158°. D'autre part en évaporant la ligroïne, on recueille une nouvelle portion de cette même substance, mélangée à un produit huileux qu'on isole par distillation sous pression réduite. Cette huile qui répandait encore faiblement l'odeur du thiophénol, a été purifiée par distillation: c'est du sulfure de phényle $(C_6H_5)_2S$ que j'ai caractérisé par son point d'ébullition (295° sous la pression ordinaire) et par sa transformation en sulfone fondant à 125°.

Quant au corps solide cristallisé, il ne contenait également que du carbone de l'hydrogène et du soufre; il a fourni à l'analyse les résultats suivants:

I) 0gr1675 de substance ont donné 0.0567 H_2O et 0.40903 CO_2
II) 0gr2740 „ „ „ „ 0.0925 H_2O et 0.6687 CO_2
III) 0gr2472 „ „ „ „ 0.5381 $BaSO_4$
IV) 0gr2154 „ „ „ „ 0.4678 $BaSO_4$

Soit la composition centésimale:

	I.	II.	III.	IV.
Carbone	66.60	66.56	—	—
Hydrogène	3.77	3.75	—	—
Soufre	—	—	29.90	29.83

Ce qui correspond à la formule brute C_6H_4S. Trois déterminations par cryoscopie du poids moléculaire de cette substance dissoute dans le benzène m'ont fourni les nombres 217, 213 et 218: la formule moléculaire est donc $(C_6H_4)_2S_2$, c'est celle du disulfure de phénylène ou thianthrène [1]).

Le corps obtenu est bien, en effet, du thianthrène, il fond à 157°—158° et il bout à 204° sous une pression de 11 mm. de pression de mercure [2]). Très soluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme, il se dissout beaucoup moins dans l'alcool surtout à froid. Il donne avec l'acide sulfurique une coloration bleu-violet. De 50 grammes de thiol j'ai obtenu 12 grammes de thianthrène presque pur.

Pour compléter l'identification avec le thianthrène obtenu en faisant agir le chlorure de soufre sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, j'en ai préparé le disulfoxyde, la mono- et la di-sulfone, déjà décrits par KRAFFT et LYONS [3]).

J'ai très aisément reproduit le diphénylène disulfoxyde ou dioxyde de thianthrène $C_6H_4<\begin{matrix}SO\\SO\end{matrix}>C_6H_4$, fondant à 229°—230°, en oxydant ma substance à l'aide d'acide nitrique de densité 1.2. Chauffé vers 270° dans un petit tube scellé, ce sulfoxyde s'est transformé en monosulfone $C_6H_4<\begin{matrix}SO_2\\S\end{matrix}>C_6H_4$ fondant à 278°—279°.

Pour obtenir la disulfone, KRAFFT et LYONS (loc. cit.) oxydent le dioxyde de thianthrène par l'anhydride chromique; je suis arrivé bien plus rapidement et plus commodément au même résultat en employant le permanganate

---

[1]) STENHOUSE, „Liebig's Ann." **149**, p. 252. GRAEBE, „Liebig's Ann." **179**, p. 178. FRIEDEL et CRAFTS, „Ann. chim. et phys." [6], **1**, p. 530 et **17**, p. 438. KRAFFT et LYONS, „Berichte", **29**, p. 436. GENVRESSE, „Bull. soc. chim." Paris [3], **15**, p. 409.

[2]) KRAFFT et KIRSCHAU, „Berichte", **29**, p. 443.

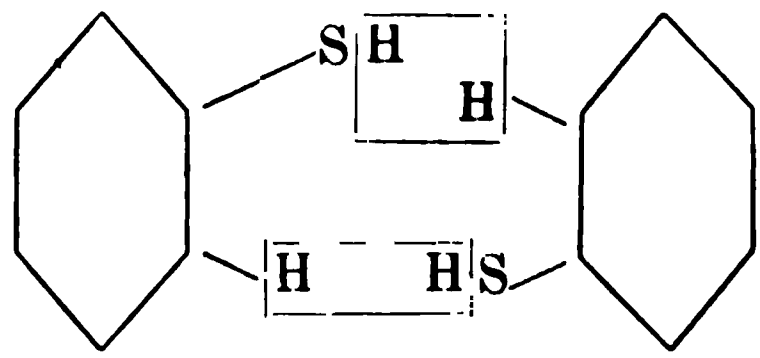
[3]) KRAFFT et SYONS, „Berichte", **29**, p. 435 à 442.

de potassium et en opérant comme l'indiquent Bourgeois et Petermann [1]) On ajoute à la solution du dioxyde de thianthrène dans l'acide acétique du permanganate de potassium en solution aqueuse saturée, en léger excès; on chauffe au bain-marie pendant une heure; après addition d'eau et de bisulfite sodique qui dissout le MnO_2 formé, on filtre la matière blanche en suspension, qui purifiée par cristallisation dans le chloroforme, fond à 324°.

Nous arrivons donc à cette conclusion que sous l'action du chlorure d'aluminium le thiophénol donne naissance à du sulfure de phényle et à du thianthrène, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfhydrique et vraisemblablement de l'hydrogène. On s'explique le plus simplement la formation de ces corps en admettant qu'il se produit deux réactions indépendantes: le chlorure d'aluminium déterminerait l'union de deux molécules de thiol d'une part avec perte de H_2S, ce qui conduit au sulfure de phényle,

$$2\,C_6H_5SH = (C_6H_5)_2S + H_2S$$

d'autre part, avec perte d'hydrogène conformément au schéma:



ce qui engendrerait le thianthrène. Quant à la manière dont $AlCl_3$ intervient pour produire ces réactions, je n'en puis rien dire pour le moment.

Liège, 3 Janvier 1908.

Institut de chimie générale.

---

[1]) Bourgeois et Petermann, ce „Recueil", XXII, p. 363.

Sur les réactions de l'acide pentathionique en dissolution aqueuse,

PAR *M.* J. J. P. VALETON.

L'acide pentathionique et ses sels sont caracterisés dans leurs dissolutions aqueuses par quelques réactions qualitatives, que ne montre aucun des autres acides polythioniques. Ce sont les réactions suivantes [1]).

1°. La potasse et les autres bases fortes la décomposent avec dépôt immédiat de soufre.

2°. L'ammoniaque donne après quelques minutes un dégagement de soufre.

3°. Le cyanure ammoniacal de mercure donne un précipité noir, lentement à la température ordinaire, immédiatement à l'ébullition.

4°. L'azotate ammoniacal d'argent [2]) donne une coloration en brun, qui se transforme lentement en un précipité noir.

5°. Si l'on traite la dissolution par l'ammoniaque et puis par l'acide sulfhydrique, on voit se produire immédiatement un précipité de soufre.

J'ai remarqué que toutes ces réactions se produisent aussi avec une dissolution colloïdale de soufre

---

[1]) Voir DEBUS, „Lieb. Ann." **244**, 105 (1888).

[2]) On ajoute un excès de soude et on dissout le précipité qui s'est formé en ajoutant un excès d'ammoniaque.

pur. Celle-ci avait été préparée de la façon suivante: Dans une solution concentrée d'acide sulfureux, on fait arriver un courant d'acide sulfhydrique et prépare ainsi le „liquide de WACKENRODER" [1]). Celui-ci contient beaucoup de soufre en dissolution colloïdale, qu'on peut purifier par la dialyse. J'ai simplifié de beaucoup ce procédé en employant l'artifice suivant. Le soufre colloïdal est précipité d'une manière réversible par le sel marin et peut être dissout de nouveau après décantation dans l'eau pure; en répétant trois à quatre fois cette manipulation on obtient une solution qui est absolument neutre au tournesol.

En dialysant pendant dix jours dans un boyau de parchemin, on élimine les dernières traces de sel marin et les autres impuretés possibles. L'eau extérieure était renouvelée chaque jour. La solution de soufre colloïdal, obtenue de cette façon, montre toutes les réactions nommées qui sont estimées comme caractéristiques pour l'acide pentathionique. Il s'ensuit qu'il est impossible de reconnaître l'acide pentathionique en dissolution aqueuse tant que la possibilité existe que le liquide contienne aussi du soufre colloïdal. Et ceci est probablement le cas toutes les fois qu'une solution d'acide pentathionique est traitée par un des réactifs nommés.

Car on sait que l'acide pentathionique est très peu stable en dissolution aqueuse. Il paraît probable que tous les réactifs nommés commencent par le décomposer partiellement en formant de l'acide tétrathionique et du soufre colloïdal, lequel donne les réactions, vu que tous ces réactifs sont alcalins, et qu'il est notoire que l'acide pentathionique est décomposé par les bases en dégageant du soufre [2]).

---

[1]) Voir DEBUS, l. c., 80.

[2]) Voir DEBUS, l. c. et KESSLER, „Poggend. Annal." **74**, 249 (1848). Peut être l'acide pentathionique en dissolution aqueuse est-il toujours dissocié partiellement en acide tétrathionique et en soufre colloïdal. Les faits suivants parlent en faveur de cette supposition: 1°. l'acide pentathionique montre toutes les réactions de l'acide tétrathionique et 2° Au Congrès de Chimie à Liège (1905) M. SPRING démontra par une

M'est avis que toutes les conclusions, basées sur les prétendues réactions de l'acide pentathionique, ont besoin d'être revisées. Je renvoie plus particulièrement à la théorie que Debus a développée dans son mémoire cité (pag. 134—142) sur les transformations mutuelles des acides polythioniques dissous dans l'eau. Il prétendait que les trois sels de potasse des acides pentathionique, tétrathionique et trithionique forment en dissolution une espèce d'équilibre exprimé par les équations suivantes:

$$K_2S_5O_6 = K_2S_4O_6 + S$$
$$2\,K_2S_4O_6 = K_2S_3O_6 + K_2S_5O_6$$
$$5\,K_2S_3O_6 = K_2S_5O_6 + K_2S_4O_6 + 3\,K_2SO_4 + 3\,SO_2.$$

Cette théorie est entièrement basée sur le fait, que les dissolutions de tétrathionate et de trithionate montraient, après un repos de plusieurs jours, les réactions des pentathionates. Mais ces réactions n'indiquent que la présence du soufre colloïdal, provenant de la décomposition des acides nommés.

Jusqu'á présent nous ne connaissons donc aucune réaction, qui puisse déceler l'acide pentathionique dans une dissolution aqueuse. La seule preuve pour l'existence de ce composé

---

expérience qu'une solution de pentathionate n'est pas optiquement vide. — Probablement on trouve une formation analogue de soufre colloïdal dans le cas de la décomposition de deux autres acides:

1° l'acide hydrosulfureux $H_2S_2O_4$, duquel Debus mentionne sans commentaire qu'il montre la réaction avec l'azotate d'argent ammoniacal (voir aussi Risler—Beunat, „Pogg. Ann." **116**, 470 (1862), qui réciproquement conclut de cette réaction la formation d'acide pentathionique par l'action du zinc sur une solution d'acide sulfureux) et 2° l'acide hyposulfureux, $H_2S_2O_3$; lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une dissolution diluée de $Na_2S_2O_3$, ce sel se décompose en dégageant un précipité blanc de soufre, qui ne se montre cependant qu'après quelques moments (Voir Holleman, „Ce journal" **14**, 71). J'ai trouvé que quand on ajoute immédiatement de l'azotate d'argent ammoniacal, c'est à dire avant que le précipité de soufre n'ait pu devenir visible, on obtient la couleur brune qui démontre l'état colloïdal du soufre.

est le fait que LEWES [1]), SHAW [2]) et DEBUS [3]) ont isolé des cristaux homogènes qui, à l'analyse, avaient exactement la composition de pentathionate.

Amsterdam, Juin 1907.

Laboratoire de l'Université.

---

[1]) „Chem. Soc. Journ." **39**, 68.
[2]) „Chem. Soc. Journ." **43**, 351.
[3]) l. c. pag. 99—104.

Sur le Nitrodibromobenzène vicinal ($NO_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3$) et sur la Nitration de l'Orthodibromobenzène

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN,
(*avec le concours de M.* P. C. J. EUWES).

Dans ce Recueil T. 25, 198 j'ai décrit en commun avec M. SLUITER la préparation du corps, mentionné dans le titre de ce mémoire. Il fut obtenu par la bromuration de l'ortho-nitrobromobenzène. Le point de fusion fut trouvé à 57°. D'autre part, M. SLUITER isola du produit de la nitration de l'orthodibromobenzène, une petite quantité d'un dibromonitrobenzène de ce même point de fusion. Il semblait donc bien établi que le nitro-o-dibromobenzène vicinal a un tel point de fusion et que notre préparation fut pure.

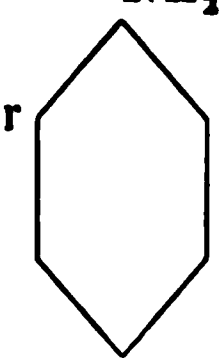
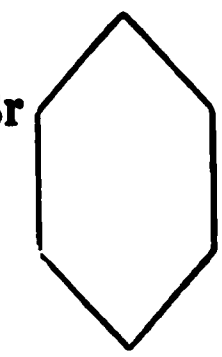
Cependant, M. KÖRNER publia quelques mois plus tard un mémoire (Atti del Accad. dei Lincei Serie 5, Vol. 15, 528) traitant de la même combinaison, qu'il obtint par une voie tout autre, mais aussi par la nitration directe de l'orthodibromobenzène; il donne pour point de fusion de ce corps 84°.

Cette différence m'engagea à soumettre les préparations de M. SLUITER à de nouvelles cristallisations fractionnées. En employant de l'éther de pétrole, je réussis en effet à obtenir des aiguilles fines d'un point de fusion de 85°, qui devaient être identiques avec le corps décrit par M. KÖRNER. M. SLUITER n'avait donc pas continué assez longtemps les cristallisations fractionnées pour en isoler la combinaison désirée dans l'état pur.

Dans cette situation, il devint nécessaire de reviser aussi la nitration quantitative de l'orthodibromobenzène, parce que la composition de son produit de nitration avait été déduite d'une courbe, construite sur les abaissements du point de solidification du nitro-o-dibromobenzène asymétrique par le prétendu isomère vicinal qui n'était pas la combinaison pure.

La méthode, suivie par M. Sluiter et moi pour préparer le nitro-o-dibromobenzène vicinal, n'ayant donné qu'un petit rendement, et la quantité de ce composé pur se trouvant entre mes mains n'étant que minime, je me décidais à le préparer d'après la méthode décrite par M. Körner l. c. Elle est basée sur la bromuration du sel de barium de l'acide o-nitranilinesulfonique ($NH_2 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4$).

On obtient ainsi l'acide dont le groupe sulfonique est éliminé.

En diazotant ensuite le  en présence de bromure cuivreux, le corps désiré  est obtenu. Cette méthode, décrite très sommairement par son auteur, est fort fastidieuse. J'ai réussi à la modifier de telle façon, que la préparation du nitro-o-dibromobenzène est dès lors chose facile.

Préparation du Nitro-o-dibromobenzène vicinal.

20 gr. d'orthonitraniline sont portés lentement dans 20 cM³. d'acide sulfurique concentré en triturant soigneusement la

masse. On y ajoute ensuite 55 cM³. d'acide sulfurique fumant de 22 % SO_3. Il y a une légère élévation de température. Après une heure la masse est chauffée pendant une ½ heure au bain-marie et ensuite portée lentement à 160°. On prend environ une heure pour atteindre cette température et on la maintient encore une heure à cette hauteur. Après refroidissement, on verse la masse noire et un peu visqueuse dans 1 L. d'eau, et y fait couler très lentement la quantité calculée de brome (soit 1 mol. sur 1 mol. de nitraniline employée) dissoute dans son poids décuple d'acide acétique glacial. Pendant l'introduction du brome on agite la liqueur mécaniquement. Il ne se sépare de la liqueur foncée qu'une très petite quantité de flocons (consistant en dibromonitraniline) d'où l'on filtre. Le filtratum est ensuite évaporé dans le vide sur un bain-marie jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. Le résidu noir est porté à 150° et tenu à cette température pendant 10 minutes. L'excès d'acide sulfurique qui s'y trouve, scinde alors le groupe sulfonique de $C_6H_2NH_2 . NO_2 . Br . SO_3H$ et l'on gagne la bromonitraniline $C_6H_3NH_2 . NO_2 . Br$ par introduction d'un courant de vapeur dans la masse chaude. Quand il n'y passe plus rien, on évapore de nouveau la liqueur sulfurique dans le vide; le résidu est porté à 150° et ainsi de suite. Après la quatrième répétition de ces opérations la masse est épuisée, du moins ne rend plus la bromonitraniline. On gagne ainsi 60 % de la théorie de ce composé; il a une belle couleur jaune et fond à 74°.

Pour remplacer le groupe NH_2 par le brome, nous avons opéré ainsi: 10.8 gr. de la bromonitraniline sont dissous dans 150 cM³. d'acide glacial; ou y ajoute 20 cM³. d'une solution aqueuse d'acide bromhydrique à 80 %. La diazotation se fait par introduction de 7 gr. de nitrite de sodium, dissous dans un peu d'eau, tandis qu'on refroidit dans de la glace. Tout reste en solution. En même temps on prépare une solution de bromure cuivreux en faisant bouillir à un réfrigérant ascendant 6.2 gr. de $CuSO_4 5aq$ + 18 gr.

KBr + 40 gr. H_2O + 5.5 gr. H_2SO_4 de 96 % + 10 gr. Cu + 5 cM³. d'acide bromhydrique de 80 % jusqu'à décoloration complète. On y ajoute encore quelques grammes de limaille de cuivre pour ôter le brome libre qui peut se trouver dans la liqueur diazotée et l'on fait couler lentement celle-ci dans la solution bouillante du bromure cuivreux, qui se trouve dans un matras, adapté à un réfrigérant descendant. Quand tout y a coulé, on introduit un courant de vapeur qui entraîne le dibromonitrobenzène $C_6H_3BrBrNO_2$, (1 2 3) coloré un peu en jaune par quelque bromonitraniline qui a échappé à la diazotation quoique la quantité de nitrite de sodium fût environ deux fois la théorique. Le rendement en produit brut est environ 75 % de la théorie. On gagne le dibromonitrobenzène tout à fait blanc par des cristallisations dans l'éther de pétrole. Alors, la combinaison a un point de fusion de 84° (en tube capillaire). Son poids spécifique fut trouvé:

à 109°.8 .... 1.9764; à 109°.5 .... 1.9764 (réduits au vide et corrigés pour la dilatation du verre des picnomètres).

Voici le dosage du brome:

0.1764 gr. donnèrent 0.2350 gr. AgBr
Trouvé: Br 56.74.
Calculé: Br 56.94.

Courbe de fusion des mélanges des nitro-o-dibromobenzènes 1.2.4 *et* 1.2.3 (*atomes de brome sur* 1.2).

M. Euwes a déterminé les points suivants de cette ligne:

% (1, 2, 3).	point de sol.
0	56°.8
4.2	53°.8
8.2	50°.8
13.1	47°.2
15.6	45°.2
24.2	40°.0
36.0	34°.6

Nitration quantitative de l'Orthodibromobenzène à 0°.

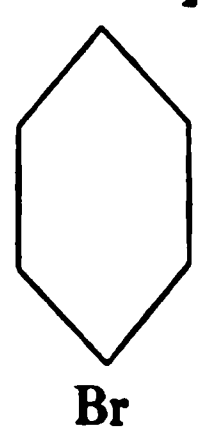
Cette opération fut exécutée avec un acide nitrique d'un poids spécifique de 1.50 appliqué en une quantité $7^1/_2$ fois plus grande que celle du dibromobenzène. La préparation de M. Sluiter l. c. fut employée. En versant la solution nitrique dans l'eau glacée, la combinaison nitrée se sépara sur le champ comme masse solide. Elle fut lavée jusqu' à disparition de la réaction acide, séchée dans le vide, fondue et filtrée. Son point de solidification fut trouvé à 45°.3 ce qui coïncide avec l'observation de M. Sluiter; mais parce que la courbe de fusion, déterminée avec des matières pures n'est pas identique avec celle de ce savant („Rec." 25, 200), il en résulte une teneur en dibromonitrobenzène vicinal de 15.6 % au lieu de 18.3. Le poids spécifique de ce produit de nitration fut trouvé à 1.9792 à 111°.0. Parce que le poids spéc. de l'orthodibromo-nitrobenzène (1.2.4) fut trouvé par M. Euwes à 1.9818 à 111°.0, celui de l'isomère (1.2.3) à 1.9750 à 111°.0, un mélange, contenant 15.6 % de l'isomère (1.2.3) doit avoir un poids spéc. de 1.9808 à cette même température, contraction exclue. En effet le p. spéc. d'un tel mélange fut trouvé à 1.9807. Le poids spéc. du produit de la nitration fut donc trouvé sensiblement plus bas. On peut faire la supposition que le produit de la nitration contient encore une petite quantité de dibromobenzène qui a échappé à la nitration. Cependant, en portant de nouveau ce produit dans de l'acide nitrique p. sp. 1.50 à 0° et pendant 5 minutes, son poids spéc. restait inaltéré; on trouva 1.9793 au lieu de 1.9792. D'autre part, un mélange contenant 2.7 % d'orthodibromobenzène, 8.5% d'o-dibromonitrobenzène (1.2.3) et pour le reste se composant d'o-dibromonitrobenzène (1.2.4), soumis à la même opération, montrait après un point de solidification de 50°.4, ce qui correspond à une teneur de 8.7 % de l'isomère vicinal, en supposant que tout l'orthodibromobenzène fut nitré. Cette supposition se montra exacte par la déter-

mination du p sp. qui fut trouvé à 1.9810 à 111°.0, tandis qu'on calcule pour un mélange de 8.7 % vicinal + 91.3 % asymétrique 1.9812. On voit donc, qu'une petite quantité d'orthodibromobenzène, mêlée avec ses produits de nitration, est intégralement nitrée par un nouveau traitement avec de l'acide nitrique de la manière décrite. Un mélange de 7.6 % de l'isomère vicinal et 92.4 % d'asymétrique, montrait avant et après un traitement avec l'acide nitrique de p. sp. 1.50 à 0° pendant 5 minutes un point de sol. de 51°.2 et un poids spéc. de 1.9813, ce qui prouve que pendant cette opération ni l'un ni l'autre isomère n'est converti en une combinaison dinitrée.

La différence de 0.0015 en poids spéc. du produit de la nitration et d'un mélange artificiel du même point de sol. ne put donc pas être mise sur le compte de la présence de dibromobenzène inaltéré dans celui-là. Il fallut admettre la présence de quelque matière étrangère. Elle pouvait être de nature basique, parce que l'orthodibromobenzène fut préparé de l'o-bromo-aniline, ou de nature phénolique quand le traitement du dibromobenzène avec l'acide nitrique fut accompagné d'une oxydation. En effet, le produit de nitration était plus jaune que les deux isomères à l'état de pureté. Or, la présence de corps basiques était exclue parce que le dibromobenzène avait été traité pendant quelques heures avec de l'acide chlorhydrique. Restait donc la possibilité de la présence de corps phénoliques. Il se montrait en effet, qu'en triturant le produit de la nitration avec une lessive diluée de soude caustique, celle-ci se colorait en jaune. Mais la quantité extraite dut avoir été minime, car après lavage, séchage etc. le produit de nitration avait un point de sol. de 45°.6 et un poids spéc. de 1.9790; toutes les deux constantes étaient donc restées pratiquement inaltérées.

Dans cette situation il fallait bien supposer que l'orthodibromobenzène employé contenait encore quelque impureté, peut-être une trace de monobromobenzène, quoique la

préparation fut fractionnée quelques fois dans le vide, d'abord par M. SLUITER, puis encore par M. EUWES et que l'analyse du premier montrait la teneur en brome calculée.

Je résolus donc de préparer encore une fois l'orthodibromobenzène, mais d'une manière toute différente et de le comparer avec la préparation de M. SLUITER. Je choisis la méthode décrite par M. KÖRNER dans les Atti de la r. Accad. dei Lincei V série, vol. III, 1°. semestre (1894) p. 157. D'après elle, la métabromo-aniline fut acétylée, puis bromée, d'où résulte le composé 

. Ensuite le groupe acétyle est éloigné et enfin le groupe NH_2 éliminé par diazotation. Pour cette dernière opération M. EUWES a suivi la voie décrite dans ce „Rec." 23, 365. Ainsi fut obtenu un orthodibromobenzène d'un point de solidification de + 5°.6 et d'un poids spéc. à 11°.0 de 1.9940 (corrigé pour le vide et pour la dilatation du verre). Le point d'ébullition fut trouvé à 104° press. bar. de 15 m.m. Les constantes de la préparation de M. SLUITER furent: point de sol. + 5°.6 (déterminé par M. EUWES avec le même thermomètre qui fut employé pour sa préparation), poids spéc. 1.996 à 11°.0, point d'ébull. 110° à 16 m.M. de press. bar. La préparation de M. EUWES était parfaitement incolore, tandis que celle de M. SLUITER avait une couleur vert jaune qui n'en fut pas enlevée ni par traitement avec des acides, ou des alkalis, ni par distillation dans le vide.

Cet orthodibromobenzène fut nitré de la même façon que l'autre. Le point de solidification du produit nitré fut trouvé à 44°.9, ce qui correspond avec une teneur en vicinal de 16.1%. Avec une telle teneur correspond un poids spéc. de 1.9807 à 111.°0, tandis que fut trouvé 1.9817.

Encore ici le produit nitré était plus jaune que les deux composants à l'état pur.

En le mélangeant avec du vicinal jusqu'à ce que la teneur en fut 24.2 %, on trouva pour point de sol. initial 39.°0, pour point de sol. final 29.°7. Un mélange artificiel de 24.2 % de vicinal et 75.8 d'asymétrique avait les mêmes points à 40.°0 et à 30.°5. Il faut cependant observer que le produit de nitration avait été fondu plusieurs fois auparavant et qu'il était devenu par là plus jaune, ce qui explique peut-être la légère différence entre ces deux séries d'observations. La seconde préparation de l'orthodibromobenzène a donc donné dans sa nitration un produit qui s'approche sensiblement plus d'un mélange de vicinal et d'asymétrique purs, que l'orthodibromobenzène de M. Sluiter. Cependant, il faut observer que le rapprochement entre les poids spéc. du produit de nitration et d'un mélange des deux isomères, ayant le même point de sol., n'est pas si grande que d'ordinaire dans des recherches de ce genre. Toutefois, l'ensemble des recherches décrites ici, me semble prouver que la composition du produit de la nitration de l'orthodibromo benzène, est en chiffres ronds 16 % de l'isomère vicinal et 84 % de l'isomère asymétrique.

Le produit de la nitration, aussi bien que des mélanges artificiels des deux isomères, montre encore une particularité digne d'être mentionnée. Il est pratiquement impossible d'en isoler l'isomère vicinal en une quantité approximativement aussi grande qu'il s'y trouve. Nous avons employé une série de dissolvants et avons poursuivi les cristallisations fractionnées pendant plusieurs semaines sans réussir à isoler plus que quelques cristaux de l'isomère vicinal pur. M. Körner semble avoir eu la même difficulté. M. Euwes se propose d'étudier ce point encore plus en détail pour savoir si la cause de ce phénomène doit être trouvée dans la formation de cristaux mixtes ou de combinaisons entre les isomères.

RÉSUMÉ.

1. Le point de fusion de l'orthodibromobenzène est à $+5°.6$; celui de l'orthodibromo-nitrobenzène vicinal ($Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 3$) à 84—85°.
2. Une méthode pratique pour préparer ce dernier corps en quantités considérables est élaborée.
3. La nitration quantitative de l'orthodibromobenzène à 0°, avec un acide nitrique p. sp. 1.50 en quantité $7\frac{1}{2}$ fois celle du corps à nitrer a été exécutée de nouveau et a fourni pour résultat qu'il se forme 16 % de l'isomère vicinal sur 84 % de l'isomère asymétrique.
4. La séparation approximativement quantitative de ces deux isomères par cristallisation fractionnée est pratiquement impossible.

Amsterdam, Novembre 1907.

Lab. de Chimie organique de l'Université.

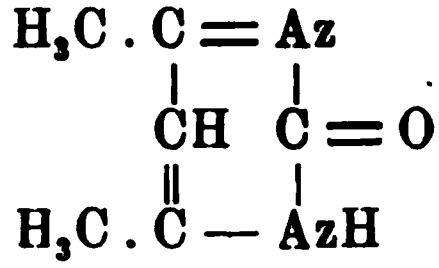
La condensation des β-dicétones avec l'urée,

PAR *M.* T. DE HAAN.

I Acétylacétone

L'action de l'acétylacétone avec l'urée a été étudiée par M. EVANS [1]) et M. M. COMBES [2]). Leurs recherches ont fait connaître une combinaison $C_6H_8Az_2O$, nommée acétylacétone-urée, mais que je désignerai par le nom de diméthyloxypyrimidine, elle se forme par la réaction de quantités équimoléculaires, et une autre $C_7H_{12}Az_4O_2$, nommée par M. EVANS diurimidoacétylacétone, formée d'une molécule de la dicétone avec deux molécules d'urée.

1°. 4 . 6-*diméthyl-2-oxypyrimidine* (acétylacétone-urée)



J'ai préparé ce corps selon la méthode de M. EVANS, en ajoutant 3 c.c. d'acide sulfurique concentré par gramme d'acétylacétone à une solution alcoolique de ce dernier corps et la quantité moléculaire d'urée. Après quelques heures généralement, bien qu'il fût parfois nécessaire d'introduire un cristal d'une préparation antérieure pour faire commen-

---

[1]) „J. pr. Ch." [2], **46**, p. 352; **48**, p. 489.

[2]) „Bull", [3], **7**, p. 790.

cer la cristallisation, de beaux cristaux se déposent, que j'ai recristallisés dans l'eau, où ils sont fort solubles. Probablement ils appartiennent au système rhombique. L'analyse fut d'accord avec les résultats de M. Evans:

0.5094 gr. donnèrent 0.5367 gr. $BaSO_4$ indiquant 44.26% H_2SO_4.
Calculé pour $C_6H_8OAz_2 . H_2SO_4$: 44.13%.

Après avoir enlevé l'acide à une solution aqueuse de ce sulfate en ajoutant du carbonate de barium, on obtient, après filtration, un liquide incolore, qu'on évapore au bain-marie jusqu'à ce qu'on voie apparaître une couleur jaune. La solution refroidie dépose des cristaux peu colorés et par recristallisation dans l'eau on peut obtenir la diméthyl-oxypyrimidine à peu près incolore.

Par évaporation continuée la couleur de la solution devient plus prononcée et par refroidissement celle-ci dépose des cristaux jaunes. Le chauffage d'une solution aqueuse du corps incolore cause le même phénomène, et aussi à la température ordinaire une solution incolore prend cette couleur à la longue. J'ai observé que la lumière accélère la coloration. D'abord je supposais que la couleur était causée par quelque impureté formée par une décomposition, que le corps subirait en solution aqueuse, quoique je ne réussisse pas à obtenir des cristaux incolores par recristallisation du corps jaune dans l'eau ou dans l'alcool. Les cristaux jaunes et blancs ne diffèrent guère que par la couleur. Tous les deux ils contiennent deux molécules d'eau [1]) et leur point de fusion est 197° après avoir perdu cette eau de cristallisation entre 90° et 120°. Quant aux propriétés cristallographiques, voici les renseignements que je dois à M. F. M. Jaeger. J'aime à lui exprimer en même temps mes bien vifs remerciements. Il m'écrit que les deux espèces de cristaux sont tout à fait identiques.

---

[1]) M. le docteur Gerlings, qui avait commencé autrefois ces recherches dans ce laboratoire, a aussi constaté la présence des 2 molécules d'eau qui a échappée à M. Evans.

La cause de la couleur est un corps rouge qui s'est partagé fort régulièrement dans le cristal, et qui est cause que celui-ci devient fort dichroïtique: pour les vibrations // à l'axe c un cristal jaune est tout à fait incolore, pour celles $\perp$ à l'axe c d'un jaune intense.

Les cristaux jaunes et incolores sont tous les deux monoclinique prismatiques, les premiers mieux développés. La figure 1 les représente.

Fig. 1.
4,6-diméthyl-2-oxypyrimidine.

$$a : b : c = 0.6815 : 1 : 1.0142$$
$$\beta = 78°51'$$

Les formes $b = \{010\}$ et $m = \{110\}$ sont le plus souvent aussi bien développées, ou b un peu plus large.

$a = \{100\}$ et $p = \{130\}$ étroites, a manque fréquemment.

$c = \{001\}$ bien développée, souvent le seul plan terminal.

$q = \{011\}$ et $s = \{012\}$ où s est plus étroite que q.

$n = \{09.10\}$ fort étroite.

Valeurs des angles.	Mesurées.	Calculées.
$m : b = (110) : (010) =$	* 56°14′	—
$m : c = (110) : (001) =$	* 80°45′	—
$b : q = (010) : (011) =$	* 45°8½′	—
$s : q = (012) : (011) =$	18°30½′	18°24½′
$q : m = (011) : (\bar{1}10) =$	73°57′	73°51½′
$s : c = (012) : (001) =$	26°18′	26°27′
$s : m = (012) : (\bar{1}10) =$	84°11′	84°8′
$m : n = (110) : (09.10) =$	60°10′	60°26′
$m : s = (110) : (012) =$	66°35′	66°57′
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	67°32′	67°32′
$m : p = (110) : (130) =$	30°32′	30°10′
$p : b = (130) : (010) =$	25°56′	26°4′
$m : a = (110) : (100) =$	33°46′	33°46′
$a : c = (100) : (001) =$	78°51′	78°51′
$s : b = (012) : (010) =$	63°20½′	63°33′

Ils présentent un clivage parallèle à $s = \{001\}$.

L'angle d'extinction à $\{010\}$ est à peu près perpendiculaire à la direction de l'axe *c*. Poids spéc. = 1.291 à 15° C, le volume équivalent = 123.93.

Paramètres topiques $\chi : \psi : \omega = 3.8676 : 5.6748 : 5.7555$.

La figure des cristaux jaunes est prismatique, raccourcie d'après l'axe vertical, les plus grandes différences des valeurs angulaires avec celles des cristaux incolores se trouvent dans la zône de la diagonale ortho.

ex. (110) : (010) pour les crist. incolores * 56°14′, pour les crist. jaunes 56°15′.
(110) : (001) » » » » * 80°45′, » » » » 80°46′.
(010) : (012) » » » » 63°33′, » » » » 64°3′.

M. Jaeger a fait aussi des déterminations réfractométriques. Dans une section parallèle à $\{010\}$ les indices de réfraction pour la lumière du sodium sont:

des cristaux jaunes $n_1 = 1.6352$ et $n_1^1 = 1.6208$
» » » $n_2 = 1.6501$ et $n_2^1 = 1.6374$
des cristaux incolores $n_1 = 1.6351$ et $n_1^1 = 1.6207$
» » » $n_1 = 1.6497$ et $n_2^1 = 1.6362$.

Les différences (excentricités) sont:

$n_1 - n_1^1 = 0.0144$ $\quad$ $n_1 - n_1^1 = 0.0144$
$n_2 - n_2^1 = 0.0127$ $\quad$ $n_2 - n_2^1 = 0.0135$.

Les constantes optiques sont à peu près identiques.

Dans une section de l'ellipsoïde, parallèle à $\{001\}$ furent trouvés

$n_1 = 1.6174$ $\quad$ $n_1^1 = 1.4431$ $\quad$ $n_1 - n_1^1 = 0.1743$.
$n_2 = 1.6352$ $\quad$ $n_2^1 = 1.4533$ $\quad$ $n_2 - n_2^1 = 0.1819$.

Plusieurs observations m'ont conduit à l'opinion, que le corps qui est la cause de la couleur, mais qui n'a pas d'influence considérable sur les autres propriétés optiques, a la même composition centésimale que celui qui forme les cristaux blancs.

Les cristaux jaunes donnèrent les résultats suivants par l'analyse:

0.2147 gr. donnèrent 0.3516 gr. CO_2 et 0.1433 gr. H_2O.
0.1492 gr. donnèrent à 18° et 758.2 m.m. 22.8 c.c. d'azote.
Trouvé: 44.66% C, 7.48% H, 17.61% Az.
Calculé: 44.95% C, 7.55% H, 17.53% Az pour $C_6H_8OAz_2 . 2$ aq.

Ils ne perdent pas facilement l'eau de cristallisation: pour en éloigner la dernière trace il faut sécher à 120°; évidemment M. Evans n'a pas analysé le corps complètement anhydre [1]). Après avoir séché à 120°, où 0.5222 gr. perdirent 0.1178 gr. c.-à-d. 22.56%, calculé pour 2 molécules 22.50%,

0.1485 gr. donnèrent à 19° et 760.8 m.m. 29.0 c.c. d'azote.
Trouvé: 22.48%.
Calculé: 22.62% pour $C_6H_8OAz_2$.

J'ai déterminé le poids moléculaire selon la méthode de Landsberger en solution alcoolique: 0.3401 gr. (séché à 120°) donnèrent une élévation de 0°.32 du point d'ébullition de 10.035 gr. d'alcool, et 0.3540 gr. une élévation de 0°.255 dans 12 gr. d'alcool, donc trouvé 121.8 et 133, calculé 124.

Avec les cristaux incolores les résultats ont été tout à fait semblables. On les prépare plus facilement de la manière suivante, en ajoutant une molécule d'acétylacétone, à une solution aqueuse d'une molécule d'urée. D'abord il se forme un mélange de deux corps, dont je vais parler plus loin.

Après la disparition de la couche surnageante d'acétylacétone il ne se dépose plus de corps solide pendant quelques jours, mais ensuite on voit apparaître de beaux cristaux incolores de diméthyloxypyrimidine.

Puisque le liquide est sirupeux il vaut mieux ensemencer quelques cristaux pour faire commencer la cristallisation. A cause de la coloration plus rapide à la lumière il faut mettre les solutions à l'obscurité pendant la réaction.

---

[1]) „J. pr. Ch." 48, p. 497.

Après recristallisation dans l'alcool les cristaux blancs préparés de cette manière donnèrent les résultats suivants:

0.2185 gr. donnèrent 0.3584 gr. CO_2 et 0.1514 gr. H_2O.
0.1494 gr. donnèrent à 19° et 756.2 m.m. 23 c.c. d'azote.
Trouvé: 44.74% C, 7.77% H, 17.62% Az.
Calculé: 44.95% C, 7.55% H, 17.53% Az.

1.3794 gr. perdirent à 120°, 0.3124 gr. d'eau, trouvé 22.65%, calculé 22.50%. Après la déssiccation à cette température la solution aqueuse ne fut plus incolore. Pour la détermination du poids moléculaire j'ai pris une quantité de diméthyloxypyrimidine, qui avait été gardée longtemps sur l'acide sulfurique.

0.3484 gr. élevèrent le point d'ébullition de 12.4 gr. d'alcool de 0°.285 (méthode de LANDSBERGER) d'où l'on trouve le poids mol. = 123.3.

La diméthyloxypyrimidine forme en solution aqueuse par addition de potasse caustique des aiguilles blanches de $C_6H_7Az_2OK$. aq. Puisque l'acide carbonique décompose ce corps, de sorte que la solution exposée à l'air dépose la diméthyloxypyrimidine elle-même, on fait évaporer dans un déssiccateur.

0.4812 gr. perdirent à 100° lentement 0.0478 gr. d'eau ou 9.93%, calculé 9.99% et donnèrent 0.2319 gr. de K_2SO_4; donc le corps contient 21.64% K, calculé 21.71% ce qui prouve la composition indiquée.

Si l'on ajoute de l'alcali à une solution aqueuse de diméthyloxypyrimidine jaune on voit disparaître peu à peu la couleur. Par évaporation on obtient les aiguilles blanches de $C_6H_7OAz_2K$. aq., qui perdent l'eau lentement à 100° (0.0688 gr. par 0.6820 gr. ou 10.09%, calculé 9.99%).

0.7216 gr donnèrent 0.3449 gr. K_2SO_4.
0.2086 gr. donnèrent à 17° et 763.3 m.m. 28 c.c. d'azote.
Trouvé: 21.46% K et 15.65% Az.
Calculé: 21.71% K et 15.57% Az pour $C_6H_7OAz_2K$. aq.

EVANS a déjà décrit le sel d'argent de diméthyloxypyrimidine, que j'ai préparé moi aussi en ajoutant la quantité

calculée de nitrate d'argent à une solution aqueuse de diméthyloxypyrimidine. Il se forma immédiatement un dépot blanc qui se coagule à la suite de l'addition d'ammoniaque. Après filtration je l'ai lavé jusqu'à ce que la réaction alcaline ait disparu. L'alcali caustique ne décompose pas ce corps.

Après déssiccation à 100° je trouvai la composition $C_6H_7OAz_2Ag$. aq. Je ne réussis pas à éloigner l'eau de cristallisation à une température plus élevée: une décomposition a lieu alors.

En traitant le sel de potassium, séché à 100° avec de l'iodure de méthyle en solution alcoolique j'essayai de définir la place de l'atome métallique. Bientôt une couleur rouge se manifesta dont je n'ai pas trouvé la cause, je ne réussis pas à définir la composition du corps cristallin que j'obtins en ajoutant de l'éther à la solution alcoolique.

D'accord avec M. Gerlings, j'ai constaté l'existence d'une combinaison de diméthyloxypyrimidine avec une molécule d'acide nitrique. Pour en obtenir des cristaux incolores il faut ajouter de l'acide nitrique dilué à une solution froide de diméthyloxypyrimidine et évaporer à l'air. Cependant on remarque après un certain temps que les cristaux qui se forment, prennent une couleur rougeâtre. Par l'influence de la chaleur la couleur se déclare bien vite et une solution rouge dépose des cristaux rouges fort mal développés, que l'on obtient aussi en ajoutant de l'acide nitrique à une solution jaune de diméthyloxypyrimidine.

Je ne réussis pas à enlever la couleur par du charbon, mais elle disparaît si l'on ajoute du nitrate d'argent et de l'ammoniaque et diminue par de l'alcali.

Une solution incolore de diméthyloxypyrimidine rougit par un chauffage avec l'acide acétique, mais elle n'est pas changée par l'acide sulfurique; au contraire, une solution de diméthyloxypyrimidine jaune perd cette couleur peu à peu et la couleur d'une solution de nitrate de diméthyloxypyrimidine rouge diminue si l'on ajoute de l'acide sulfurique.

Le nitrate de diméthyloxypyrimidine se décompose à 245°, où une explosion a lieu.

Du corps incolore 0.1756 gr. donnèrent 0.2478 gr. CO_2 et 0.0824 gr. H_2O
0.1546 gr. donnèrent à 21° et 773.8 m.m. 30.1c.c. d'azote.
Trouvé: 38.49 % C, 5.26 % H, 22.58 % Az,
calculé: 38.46 % C, 4.85 % H, 22.50 % Az pour $C_6H_8Az_2O \cdot HAzO_3$.

M. Jaeger en a examiné les cristaux et en décrit la forme comme triclinique-pinacoïdale dont:

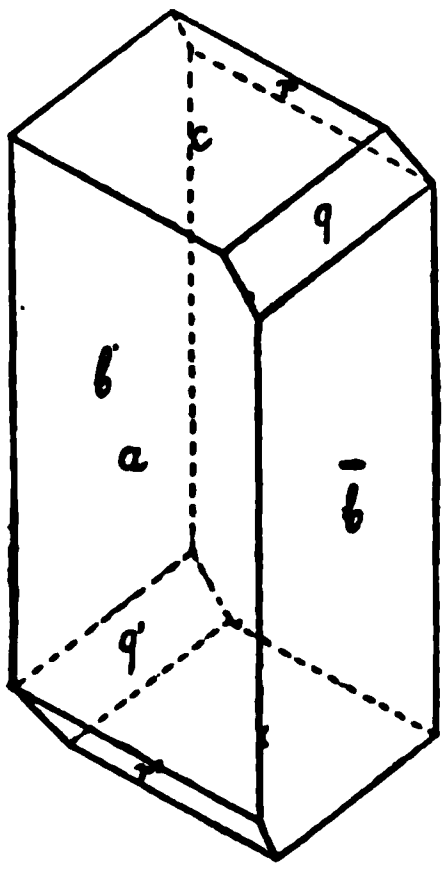


Fig. 2.
nitrate de
4 . 6-diméthyl-2-oxypyri-
midine.

$$a : b : c = 0.9323 : 1 : 0.9951$$

$A = 112°12\frac{1}{2}'$	$\alpha = 112°45\frac{1}{3}'$
$B = 90°33'$	$\beta = 95°4\frac{2}{3}'$
$C = 79°11\frac{1}{2}'$	$\gamma = 78°5'$

Formes observées:

$a = \{100\}$ la plus développée.

$b = \{010\}$ et $c = \{001\}$ fort luisantes et grandes.

$q = \{011\}$ et $r = \{\bar{1}01\}$ fort luisantes et assez étroites.

Plan de clivage parfait parallèle à $\{100\}$.

De plus, les cristaux sont bien à cliver d'après $\{010\}$, sensiblement d'après $\{\bar{1}01\}$.

Les angles sont.	Trouvés.	Calculés.
$a : b = (100) : (0\bar{1}0)$	$= *79°11\frac{1}{2}'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$= *67°47\frac{1}{2}'$	—
$b : c = (0\bar{1}0) : (001)$	$= *89°27'$	—
$b : q = (0\bar{1}0) : (0\bar{1}\bar{1})$	$= *44°54'$	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$= *55°51'$	—
$c : q = (001) : (011)$	$= 45°39'$	$45°39'$
$r : c = (\bar{1}01) : (001)$	$= 56°21\frac{1}{2}'$	$56°21\frac{1}{2}'$
$r : q = (101) : (011)$	$= 58°58'$	$58°41'$.

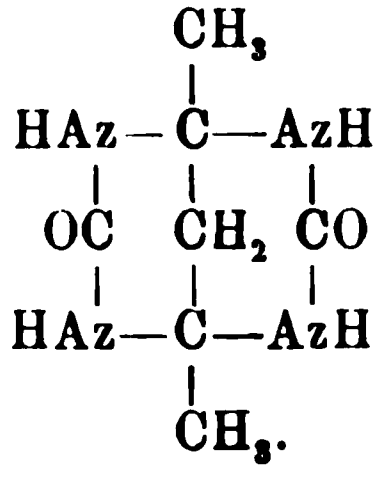
L'extinction sur $\{100\}$ est à peu près orientée, sur $\{010\}$ l'angle d'extinction avec l'axe c est égal à 20° environ.

L'analyse du nitrate rouge donna les résultats suivants: 0.1597 gr. donnèrent à 22° et 762.5 m.m. 31.6 c.c. d'azote ou 22.49 % Az et 0.3095 donnèrent 0.6184 gr. de

nitrate de „nitron" [1]), et contient donc 33.57 % $HAzO_3$, calculé 33.68 %.

La couleur n'a pas d'influence sur la composition.

2°. 2 . 4 *diuréinopentane.*



En répétant l'expérience de M. M. Combes, c.-à-d. le chauffage de l'acétylacétone avec de l'urée au bain-marie, je constatai qu'une petite quantité d'un corps, insoluble dans l'alcool et qui se décompose à 290°, s'était formée.

On obtient un meilleur rendement de cette combinaison si la réaction a lieu à la température ordinaire, en solution aqueuse, surtout avec un surplus d'urée, ce qui a été trouvé par M. Gerlings. En même temps que ce corps insoluble, le 2 . 4-diuréinopentane, la combinaison qui a été nommée diurimido-acétylacetone se dépose; la quantité en devient de plus en plus considérable à mesure que la réaction a duré plus longtemps. Un mélange des deux corps se forme aussi si la réaction a lieu dans l'alcool absolu, mais alors la quantité de la diuréine est toujours insignifiante.

La réaction semble plus lente dans ce dissolvant. Après avoir fait bouillir le produit de la réaction avec de l'alcool pour éloigner la diurimido-acétylacétone, on purifie le diuréinopentane par recristallisation dans l'eau.

La solubilité dans l'eau à 100° est environ de 1.5 gr. par litre. Le corps se dépose en paillettes luisantes pourvu qu'on ait soin que la solution ne soit pas saturée à chaud, car alors on obtient une poudre anhydre et amorphe.

---

[1]) Busch, „Ber. d. D. ch. G." **38**, p. 861.

Les cristaux contiennent 4 molécules d'eau qu'ils perdent à l'air: 0.5607 gr. perdirent 0.157 gr. ou 28.00 %, calculé pour 4 mol. d'eau sur $C_7H_{12}Az_4O_2$ 28.11 %, J'en ai fait l'analyse après les avoir séchés à 100°.

0.1925 gr. donnèrent 0.3198 gr. CO_2 et 0.1135 gr. H_2O,
0.0851 gr. donnèrent à 24°5 et 771 m.m. 23.0 c.c. d'azote.
Trouvé: 45.31 % C, 6.61 % H, 30.69 % Az.
Calculé: 45.59 % C, 6.56 % H, 30.48 % Az.

Le poids moléculaire fut déterminé dans l'acide acétique où la solubilité est de 0.3 gr. par 25 gr. d'acide bouillant. J'ai fait usage d'un appareil de Beckmann à manteau à vapeur, avec 26.15 gr. d'acide.

0.0668 gr. de diuréinopentane élevèrent le point d'ébullition de 0°.035.
0.1592 gr. » » » » de 0°.082.
0.2699 gr. » » » » de 0°.140.

Donc le poids moléculaire fut trouvé à 184.6, 187.8 et 186.5.

Par une seconde détermination en 20.1 gr. d'acide je trouvai que

0.0926 gr. élevèrent le point d'ébullition de 0°.062.
0.1706 gr. » » » de 0°.117.
0.2649 gr. » » » de 0°.182.

Poids mol. 188, 183.5 et 183.2 calculé 184.3.

La réaction de l'acide nitrique réel est fort remarquable: le corps s'y dissout sans dégagement de gaz et si l'on verse le liquide dans l'eau la diuréine se dépose puisque

0.1855 gr. donnèrent 0.3089 gr. CO_2 et 0.1102 gr. H_2O, indiquant 45.42 % C et 6.66 % H.

J'ai réussi à éloigner l'acide nitrique par un courant d'air sec; bientôt des cristaux blancs se sont formés. Je les ai lavé avec de l'éther absolu et je les ai mis dans un déssiccateur sur l'alcali caustique jusqu'à ce que l'odeur de l'acide eût disparu. La composition des cristaux est $C_7H_{12}Az_4O_2 . 2\,HAzO_3$ comme le prouve l'analyse:

0.1980 gr. donnèrent 0.1982 gr. CO_2 et 0.0811 gr. H_2O.
0.1295 gr. donnèrent à 13°.5 et 767.6 m.m. 29.6 c.c. d'azote.
Trouvé: 27.30% C, 4.69% H, 27.23% Az.
Calculé: 27.07% C, 4.55% H, 27.14% Az.

J'ai analysé encore une autre préparation pour prouver que ces résultats n'étaient pas accidentels: il était possible que tout l'acide nitrique fût perdu par un séjour plus long sur l'alcali.

Alors 0.2619 gr. donnèrent 0.2597 gr. CO_2 et 0.1090 gr. H_2O, d'où résulte 27.04% C et 4.66% H.

Le diuréinopentane se décompose par l'acide nitrique dilué bouillant. D'abord des cristaux de nitrate d'urée se déposent, puis des cristaux qui se colorent par recristallisation dans l'eau et qui par l'explosion à 245° ont été identifiés avec le nitrate de diméthyloxypyrimidine.

Une décomposition analogue a lieu par l'action continuée de l'acide nitrique réel: on observe un dégagement de gaz et après quelques heures rien ne se sépare si l'on verse le liquide dans l'eau.

La décomposition de 79.4 m.gr. de la diuréine donna à 18° et 767.7 m.m. 17.4 c.c. de gaz (ou 16.5 c c. à 0° et 760 m.m.) calculé en supposant qu'une molécule de diuréine donne 1 mol. de Az_2O et de CO_2: 19.2 c.c. L'alcali caustique humide enlève 3.7 c.c.: c'est la quantité de CO_2 et l'eau en dissout 3.8 c.c. de Az_2O.

Le gaz dégagé se compose de quantités égales d'acide carbonique et de protoxyde d'azote, mais la méthode n'est pas exacte puis qu'on ne peut chasser l'air de l'appareil ainsi qu'on le fait si le corps se décompose immédiatement par l'acide, en introduisant d'avance une quantité arbitraire.

Ayant éloigné l'acide nitrique du liquide, obtenu après le dégagement des gaz, soit par évaporation au bain-marie, soit par un courant d'air, on obtient un corps blanc qui se colore par recristallisation dans l'eau et qui se fait connaître par l'explosion à 245° et par l'analyse comme le nitrate de diméthyloxypyrimidine.

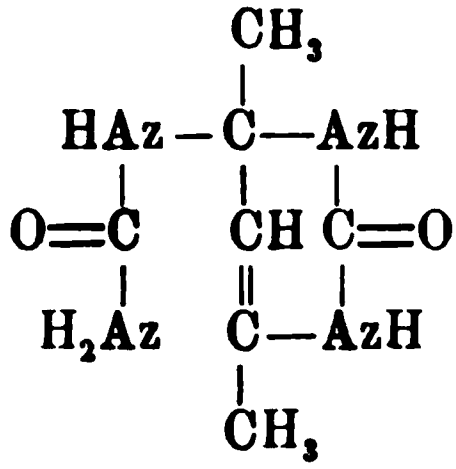
0.1508 gr. donnèrent à 19° et 764.1 m.m. 29.4 c.c. d'azote ou 22.54 %, calculé 22.50 % pour $C_6H_8OAz_2 . HAzO_3$.

Les propriétés du diuréinopentane lui désignent une structure analogue à celle du glycolurile et du diméthyl-glycolurile: comme ceux-ci il supporte une température élevée avant de se décomposer, il est peu soluble dans l'eau et se dissout dans l'acide nitrique réel sans dégagement de gaz.

Tandis que le glycolurile forme facilement le dinitro-glycolurile [1]) et qu'une combinaison analogue a été obtenue, quoiqu'avec difficulté, de la diméthylacétylènediuréine [2]) je n'ai pas réussi avec la nitration de la diuréine qui se dérive de l'acétylacétone.

La formation transitoire d'un dérivé nitré peut être la cause de la décomposition par l'acide, qui a lieu à la longue.

3°. 4 . 6-*diméthyl-2-oxypyrimidine-urée* (diurimidoacétyl-acétone).



Il n'est pas possible d'expliquer les propriétés du corps qui se forme en même temps que la diuréine par la réaction de l'acétylacétone et l'urée en solution aqueuse, par la structure que lui attribua M. Evans: aussi je ferai usage d'un nom nouveau· diméthyloxypyrimidine-urée.

On en obtient des cristaux blancs si l'on a soin d'exclure la lumière pendant la réaction. Puisque M. M. Combes ont distingué cette combinaison de l'urée par la différence des propriétés optiques, il est évident qu'ils l'ont eue sous la main en forme incolore.

---

[1]) Franchimont et Klobbie, ce „Recueil" 7, p. p. 18 et 246.

[2]) Ce „Recueil" 7, p. 251.

M. Evans dit qu'elle est semblable à l'acétylacétone-urée, d'où l'on peut conclure qu'il l'a obtenue colorée en jaune. Il est remarquable que la condensation de la dicétone et de l'urée semble commencer toujours par la formation des corps où deux molécules d'urée ont réagi, même au cas que moins d'une molécule est présente, aussi bien dans l'alcool que dans l'eau. En solution alcoolique on n'obtient après quelque temps que de beaux cristaux de diméthyl-oxypyrimidine-urée; en solution aqueuse ils sont beaucoup plus grands mais toujours mélangés de la diuréine de sorte qu'il est nécessaire d'employer la méthode de séparation par l'alcool que j'ai indiquée.

Par refroidissement de la solution alcoolique le corps se dépose en cristaux carrés qui surnagent à la surface du liquide et puis s'enfoncent. Il se fond à 197°—198° en dégageant des gaz. Je trouvais qu'il contenait une molécule d'eau, qu'il perd à 100°.

0.9158 gr. perdirent à cette température 0.0815 gr. ou 8.90 %, calculé 8.91 %.

0.1922 gr. donnèrent 0.2954 gr. CO_2 et 0.1130 gr. H_2O.
0.1321 gr. donnèrent à 13° et 763 m.m. 30.7 c.c. d'azote.
Trouvé: 41.92 % C, 6.59 % H, 27.58 % Az.
Calculé: 41.53 % C, 6.97 % H, 27.76 % Az pour $C_7H_{12}Az_4O_2$. aq.

J'ai analysé aussi une préparation séchée:

0.1866 gr. donnèrent 0.3100 gr. CO_2 et 0.1065 gr. H_2O.
Trouvé: 45.31 % C et 6.4 % H.
Calculé: 45.59 % C et 6.56 % H pour $C_7H_{12}Az_4O_2$

Si l'on introduit de la diméthyloxypyrimidine-urée anhydre dans l'acide nitrique réel on remarque un violent dégagement de gaz, dont on peut mesurer exactement le volume formé par décomposition d'une quantité connue si l'on a eu soin de saturer l'acide de ces gaz et de chasser l'air de l'appareil, en y introduisant d'abord une quantité quelconque.

Je trouvai que 90.6 m.gr. donnèrent à 18°.5 et 764.4 m.m.

20.5 c.c. de gaz ou 19.31 c.c. à 0° et 760 m.m., calculé 21.9 c.c. en supposant la décomposition d'une molécule d'urée.

L'alcali en absorbe 6.1 c.c., puis l'eau en dissout 6 c.c. Il s'en suit que des volumes égaux de CO_2 et de Az_2O se sont formés.

Par évaporation du liquide on obtient par recristallisation du résidu dans l'eau des cristaux du nitrate de diméthyl-oxypyrimidine, comme le prouve l'explosion à 245°.

Le poids moléculaire déterminé dans l'alcool absolu suivant la méthode de LANDSBERGER n'était que la moitié du chiffre que j'attendais selon l'analyse.

0.4973 gr. élevèrent le point d'ébullition de 11.35 gr. d'alcool de 78°.665 à 79°.200, d'où il suit que le poids mol. serait 94.2, calculé 184.3.

De même 0.3295 gr. élevèrent le point d'ébullition de 8.87 gr. de 78°.08 à 78°.54 donc poids mol. = 92.9.

Ce phénomène n'est pas explicable par la structure acceptée par M. EVANS à moins qu'on n'admette que l'une des molécules d'urée prend part à la formation d'un noyau pyrimidique par la simple action de la solution. Donc on peut supposer que la combinaison se dédouble en solution en urée et diméthyloxypyrimidine, dont la dernière a le poids mol. normal dans l'alcool comme je l'ai indiqué. J'ai constaté que le même cas se présente avec l'urée: 0.2674 gr. élevèrent le point d'ébullition de 10.2 gr. d'alcool de 78°.665 à 79°.170: poids mol. trouvé 58.5, calculé 60.

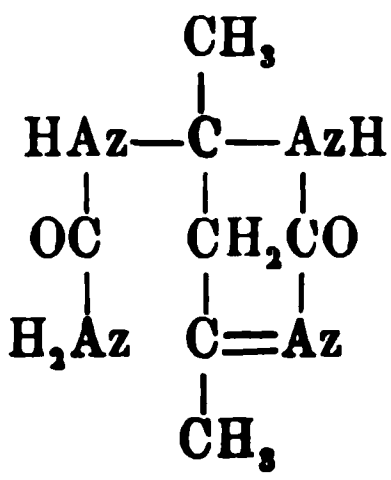
Une solution de diméthyloxypyrimidine et d'urée en quantités moléculaires devrait alors déposer la diméthyl-oxypyrimidine-urée. C'est ce que j'ai eu l'occasion de constater: ayant dissous les deux corps dans l'alcool, j'ai obtenu par refroidissement les cristaux carrés de la dernière combinaison, qui se décomposent à 197° et dont 0.1000 gr. après recristallisation dans l'alcool donnèrent à 20° et 772.6 m.m. 24 c.c. d'azote ou 27.93 %, calculé pour $C_7H_{12}Az_4O_2$. aq. 27.76 % Az.

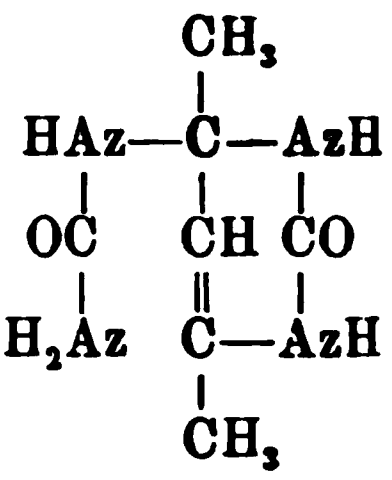
Tandis qu'elle peut-être recristallisée sans décomposition

dans l'alcool, une solution aqueuse dépose d'abord des cristaux de diméthyloxypyrimidine, puis de diméthyloxypyrimidine-urée et enfin d'urée.

Par l'une et l'autre de ces transformations le corps résultant est obtenu aussi bien incolore que celui dont on l'a préparé. En faisant réagir l'acétylacétone avec la diméthyloxypyrimidine-urée en solution aqueuse on obtient aussi des cristaux de diméthyloxypyrimidine.

Parce qu'il n'est pas acceptable que le noyau pyrimidique s'ouvre pour former la combinaison avec l'urée il est à supposer que la structure annulaire existe dans la diurimidoacétylacétone de M. Evans que j'indique par le nom de 4.6-diméthyl-2-oxypyrimidine-urée, qui n'exclut ni les formules





ni les formules correspondantes dans lesquelles on a un un groupe OH dans le noyau.

Par cette structure on s'explique facilement que l'acide nitrique ne décompose qu'une molécule d'urée, ainsi que les observations faites par M. Evans en faisant réagir l'oxyde d'argent sur le chlorhydrate de diurimido-acétylacétone [1]). Le dégagement d'ammoniaque par l'alcali, après lequel le diméthyloxypyrimidine-potassium se dépose, peut être expliqué aussi de cette façon.

On obtient la combinaison en cristaux jaunes par l'action de la lumière pendant la condensation, ou par le chauffage d'une solution incolore. Une solution alcoolique de diméthyloxypyrimidine jaune et de la quantité moléculaire d'urée, dépose des cristaux jaunes de la combinaison double qui se fondent à 197° en dégageant des gaz. Une solution

---

[1]) „J. pr. Ch.", 48, p. 500.

aqueuse du dernier corps dépose des cristaux colorés de diméthyloxypyrimidine. Chaque solution incolore devient jaune à la fin, même à la température ordinaire.

Le produit de la condensation de l'acétylacétone et de l'urée, formé plus tard, même à l'obscurité, est toujours coloré.

La diméthyloxypyrimidine-urée jaune contient aussi bien que les cristaux incolores une molécule d'eau qu'elle perd à 100°:

0.8504 gr. perdirent 0.0781 gr. ou 9.18 % H_2O. J'ai analysé le corps anhydre:

0.1813 gr. donnèrent 0.3035 gr. CO_2 et 0.1042 gr. H_2O,
0.0975 gr. donnèrent à 17°.5 et 759.6 m.m. 25.9 c.c. d'azote.

Trouvé: 45.65 % C, 6.44 % H, 30.74 % Az.
Calculé: 45.59 % C, 6.56 % H, 30.48 % Az.

Le volume de gaz formé par l'action de l'acide nitrique réel prouve encore qu'une des deux molécules d'urée est décomposée:

0.1114 gr. donnèrent à 22° et 760.4 m.m. 28.9 c.c. ou 26.75 c.c. à 0° et 760 m.m. au lieu de 26.9 c.c., la quantité calculée pour une molécule d'urée.

De même 0.1215 gr. donnèrent à 21° et 759.4 m.m. 31.7 c.c. de gaz ou 29.41 c.c. à 0° et 760 m.m., calculé 29.34 c.c. L'alcali en absorba 12.7 c.c., l'eau en a dissous 11.7 c.c.: donc il y eut une quantité de protoxyde d'azote égale à celle d'acide carbonique. Le produit de la réaction fut le nitrate de diméthyloxypyrimidine, comme le prouva l'explosion à 245°.

Après l'addition d'acide nitrique à une solution aqueuse de diméthyloxypyrimidine-urée il se déposa le nitrate d'urée à côté du nitrate de diméthyloxypyrimidine, contrairement à l'assertion de M. Evans [1]).

Le poids moléculaire de la combinaison jaune, déterminé dans l'alcool, est aussi la moitié de la valeur attendue: 0.3412 gr. du corps séché à 100° causèrent une élévation

---

[1]) „J. pr. Ch." 48, p. 502.

du point d'ébullition dans 8.96 gr. d'alcool de 78°.08 à 78°.545, donc le poids mol. trouvé est 94.2. Dans 12.5 gr. d'alcool 0.5011 gr. élevèrent le point d'ébullition de 78°.665 à 79°.155, poids mol. trouvé 94.1, calculé 184.3.

J'ai obtenu les mêmes résultats dans la pyridine par la méthode ébullioscopique et dans l'acide acétique par la méthode cryoscopique. Dans l'eau j'ai observé l'abaissement du point de congélation par le corps incolore seulement, dont fut trouvé le poids mol. 78.4.

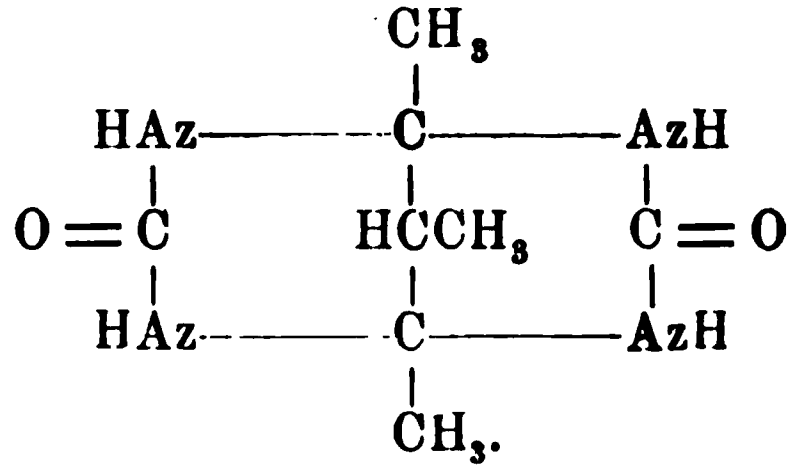
C'est toujours la moitié du chiffre calculé 184.3.

II. Méthylacétylacétone.

Pour préparer la méthylacétylacétone j'ai suivi le précepte de M. Oettinger [1]) en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le dérivé sodique de l'acétylacétone, que l'on prépare en ajoutant l'acétylacetone à la quantité calculée d'éthylate de sodium. La réaction s'est accomplie après quelques jours à la température ordinaire.

La condensation de la méthylacétylacétone et de l'urée en solution alcoolique sous l'influence de l'acide sulfurique, méthode par laquelle je comptais me fournir le sulfate de triméthyloxypyrimidine, ne donna aucun résultat pendant une année que j'ai conservé le liquide. Puis j'y ai introduit un cristal du sulfate, préparé d'une autre mamière et alors il se forma un dépot cristallin.

1°. 2 . 4-*diuréino*-3-*méthylpentane*.



Cette combinaison se forme par la fusion de l'urée en présence de méthylacétylacétone. L'urée inaltérée est

[1]) Thèse, Jena, 1894.

éloignée par de l'alcool bouillant, où la diuréine est insoluble. Même par recristallisation dans l'eau, où elle est peu soluble, je ne l'ai pas obtenue tout à fait incolore.

0.1000 gr. donnèrent à 19°.5 et 769 m.m. 24.3 c.c. d'azote, ou 28.20 % Az, calculé 28.32 % pour $C_8H_{14}Az_4O_2$. Il faut qu'on ait soin de mélanger le corps avec du chromate de plomb, parce qu'il n'est pas combustible par l'oxyde de cuivre.

Une meilleure méthode de préparer cette combinaison est de faire réagir la méthylacétylacétone et l'urée en solution aqueuse. Il se dépose un mélange du corps $C_8H_{14}Az_4O_2$ qui est insoluble dans l'alcool et dont les propriétés (il se brunit à 310° mais ne se fond pas) le font connaître comme le diuréinométhylpentane et d'une autre combinaison qui est soluble dans l'alcool, mais qu'on ne peut éloigner entièrement par ce dissolvant. Pour isoler la diuréine il faut décomposer le second corps par l'acide nitrique réel, ce qui a lieu sous dégagement de gaz. La diuréine s'y dissout sans décomposition et se dépose si l'on verse le liquide dans l'eau. Par recristallation dans l'eau on en obtient de petits cristaux monocliniques d'un blanc éclatant. Ils contiennent deux molécules d'eau qu'ils perdent à 100° ou sur l'acide sulfurique concentré: 0.4929 perdirent 0.0777 gr. ou 15.76 %, calculé 15.38 %.

Le corps séché fut analysé au moyen de chromate de plomb.

0.1836 gr. donnèrent 0.3269 gr. CO_2 et 0.119 gr. H_2O.
0.1105 gr. donnèrent à 11°.5 et 765.1 m.m 26 c.c. d'azote.
Trouvé: 48.56 % C, 7.27 % H, 28.18 % Az.
Calculé: 48.42 % C, 7.12 % H, 28.32 % Az pour $C_8H_{14}Az_4O_2$.

J'ai déterminé le poids moléculaire au moyen d'un appareil de Beckmann dans 20.3 gr. d'acide acétique où

0.0972 gr. élévèrent le point d'ébullition de 0°.061 (à 756.3 m.m.), 0.2103 gr. de 0°.146 (à 755.7 m.m.) 0.3212 gr. de 0°.243 (à 757.3 m.m.).

Le poids moléculaire (calculé sans correction à cause de la variation de la pression) se trouve donc 198.6, 179.5, 165 tandis que la formule $C_8H_{14}Az_4O_2$ exige 198.3.

Sous l'influence de l'acide nitrique réel la diuréine se décompose peu à peu: le corps s'y dissout sans donner trace de gaz, mais bientôt on observe qu'un dégagement de gaz, un mélange de CO_2 et de Az_2O en quantités égales, a lieu.

0.1644 gr. donnèrent à 15° et 772.9 m.m. 24 c.c. de gaz (23.14 c.c. à 0° et 760 m.m.) calculé 36.9 c.c. L'alcali en absorba 6.2 c.c., l'eau en dissolvait 6.4 c.c. L'acide retint une quantité considérable des gaz.

0.1944 gr. donnèrent pendant 18 heures à 19° et 760.5 m.m. 23.8 c.c. de gaz, dont 6.2 c.c. de CO_2 et 6.3 c.c. de Az_2O, puis 9.3 c.c. à 19° et 760.9 m.m., dont 3.9 c.c. des deux gaz. La quantité totale à 0° et 760 m.m. fut 31.0 c.c., calculé 43.6 c.c.

En ajoutant de l'eau au liquide obtenu, j'observai un dégagement de gaz, assez fort à 70°. Des vapeurs nitreuses apparurent et des 32 c.c. de gaz que je recueillis 13 c.c. furent CO_2, 10 c.c. Az_2O et le reste probablement de l'azote. Donc une oxydation a eu lieu.

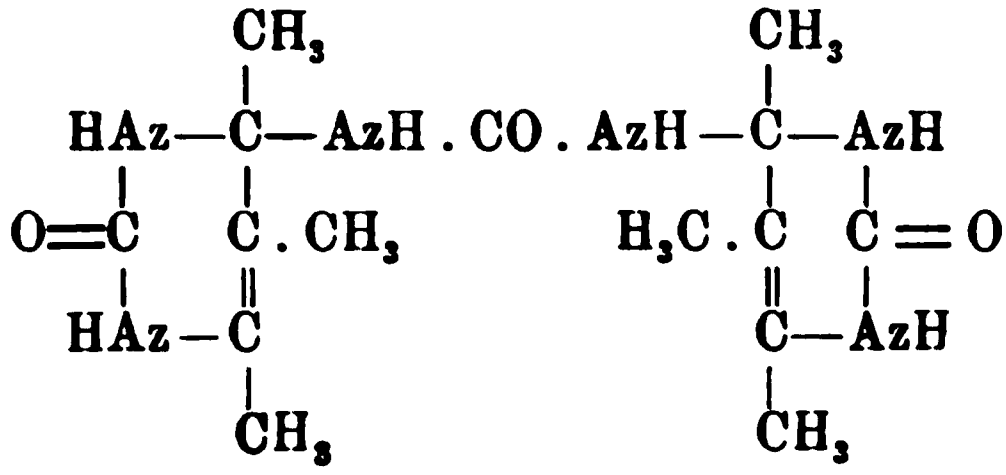
Si je chauffai le résidu, obtenu après avoir éloigné l'acide nitrique par un courant d'air, avec de l'eau il y eut aussi un dégagement de gaz, où je pus démontrer l'acide carbonique. Après l'évaporation de l'acide au bain-marie, j'ai dissous le résidu dans l'eau. Puisque le produit de la réaction a été traité toujours de la même façon, le résultat en était aussi invariable: la solution aqueuse déposa d'abord un corps incolore, neutre, que j'ai purifié par sublimation; il se fond à 265°. De cette manière je l'ai identifié avec le produit obtenu du diuréinodiméthylpentane par l'action de l'acide nitrique réel.

Puis il se forme des cristaux du nitrate de 4.5.6-triméthyloxypyrimidine, corps peu stable, qui est cause que l'évaporation de l'acide nitrique au bain-marie doit être faite prudemment, parce que le chauffage prolongé donne lieu à une décomposition dont les produits amorphes ne sont pas faciles à éloigner.

Par l'influence de l'acide nitrique dilué bouillant la

diuréine se décompose aussi, sans formation de ces impuretés, de sorte que le nitrate de triméthyloxypyrimidine se dépose en cristaux bien développés.

2°. *Di-4 . 5 . 6 triméthyl-2-oxypyrimidine-urée.*



Le second produit de la condensation de la méthylacétyl-acétone et de l'urée, qui a été isolé au moyen de l'extraction par l'alcool, doit être purifié soigneusement. Je l'ai recristallisé deux fois dans l'eau, deux fois dans l'alcool et puis encore une fois dans l'eau. Alors j'ai obtenu le corps cristallisé en aiguilles blanches, qui se fondent par un chauffage lent à 209°—210° sous dégagement de gaz.

Je l'ai analysé, après l'avoir séché à 100°, au moyen de chromate de plomb.

0.2254 gr. donnèrent 0.4435 gr. CO_2 et 0.1485 gr. H_2O.
0.1202 gr. donnèrent à 18°.5 et 754 m.m. 26.6 c.c. d'azote.
Trouvé: 53.66% C, 7.38% H, 25.29% Az, ce qui indique la formule $C_{15}H_{24}Az_6O_3$ qui exige 53.50% C, 7.19% H, 25.04% Az.

Les cristaux, obtenus de la solution aqueuse, contiennent deux molécules d'eau, puisque 0.9544 perdirent à 100° 0.0936 gr. ou 9.8%, calculé 9.67%.

Le poids moléculaire ne fut pas en accord avec cette composition. Par la méthode de LANDSBERGER en 11.65 gr. d'alcool, où 0.5053 gr. du corps séché donnèrent une élévation du point d'ébullition de 78°.44 à 78°.87 je trouvai 116, calculé 360. Ici le même cas se présente donc qu'avec la diméthyloxypyrimidine-urée, ce qui me suggéra la supposition, que c'était une combinaison double de l'urée et d'un dérivé pyrimidique de la méthylacétylacétone. Pour en isoler les composants il me fallait trouver une nouvelle

méthode, parce que le corps se dépose de la solution aqueuse sans décomposition, contrairement à la diméthyl-oxypyrimidine-urée.

Je commençai par étudier l'action de l'acide nitrique:

0.1522 gr. donnèrent à 20° et 775 m.m. 15.8 c.c. de gaz ou 15.0 c.c. à 0° et 760 m.m., calculé 20.1 c.c. en supposant la décomposition de l'une des trois molécules d'urée, qui d'après l'analyse ont pris part à la formation du corps avec deux molécules de la dicétone. De même 0.149 gr. donnèrent 19.5 c.c, de gaz, dont l'alcali absorba 7 c.c. et dont une quantité égale se dissolut dans l'eau.

Cependant l'acide nitrique refroidi à 0° dissout le corps sans dégagement de gaz, qui ne commence que lorsque le liquide reprend la température ordinaire.

Le produit de la réaction est le nitrate de 4.5.6-triméthyl-2-oxypyrimidine qui se dépose en cristaux jaunes, fort réfringents, par recristallisation dans l'eau après l'évaporation de l'acide nitrique, ce qui doit être fait prudemment: sans cela le corps se carbonise, quelquefois avec déflagration. J'en ai obtenu des cristaux peu colorés, mais la couleur de leur solution aqueuse devint plus prononcée par le chauffage.

La composition $C_7H_{10}Az_2O.HAzO_3$ fut prouvée par l'analyse.

0.2053 gr. donnèrent 0.3120 gr. CO_2 et 0.1018 gr. H_2O,
0.1178 gr. donnèrent à 13° et 775.9 m.m. 20.4 c.c. d'azote.

Trouvé: 41.45 % C, 5.56 % H, 20.92 % Az.
Calculé: 41.75 % C, 5.51 % H, 20.93 % Az.

Au moyen de nitron j'ai déterminé la quantité d'acide nitrique, 0.3129 gr. donnèrent 0.5848 gr. de nitrate de nitron, trouvé 31.40 % $HAzO_3$, calculé 31.33 %.

J'ai éloigné le nitron du filtrat en ajoutant de l'acide nitrique, puis j'ai neutralisé les acides sulfurique et acétique par du carbonate de barium, filtré la solution et évaporé. La triméthyloxypyrimidine fut isolée du résidu par sublimation dans le vide à 230°—240° et identifiée avec une préparation de ce corps obtenue d'une autre manière.

Puis j'ai décomposé le produit de la condensation de la

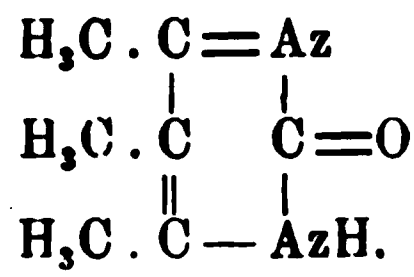
méthylacétylacétone et de l'urée, soluble dans l'alcool, en le chauffant avec une solution concentrée d'alcali caustique. Il se dégage de l'ammoniaque et la solution dépose par refroidissement des aiguilles de triméthyloxypyrimidine-potassium, dont après avoir été séché à 100°,

0.2068 gr. donnèrent à 23°.5 et 751 m.m. 26.7 c.c. d'azote.
0.4113 gr. donnèrent, traités par l'acide sulfurique, 0.1838 gr. K_2SO_4.
Trouvé: 14.34% Az, 20.03% K.
Calculé pour $C_7H_9AzOK.aq.$: 14.45% Az, 20.15% K.

Le corps perd l'eau de cristallisation à 120°—130°: 0.3012 gr. perdirent 27.5 m.gr. ou 9.13% calculé pour une molécule 9.27%.

Par un courant d'acide carbonique, conduit dans la solution aqueuse de ce corps on obtient la triméthyloxypyrimidine. Puisque la décomposition par l'alcali est de longue durée, j'ai préparé la triméthyloxypyrimidine de la manière suivante.

3°. 4 . 5 . 6-*triméthyl-2-oxypyrimidine.*



Cette manière est la sublimation dans le vide à 230° du produit de la condensation $C_{15}H_{24}Az_6O_3$, jusqu'à ce qu'on ne retienne plus de résidu, ce qu'on obtient facilement en recristallisant de temps en temps dans l'alcool absolu dont la pyrimidine se dépose en cristaux qui se subliment entièrement, tandis que la partie restée dissoute doit être purifiée de nouveau.

A la fin on obtient un corps que se fond à 243° par un chauffage rapide.

0.2035 gr. donnèrent 0.4537 gr. CO_2 et 0.1349 gr. H_2O.
0.1276 gr. donnèrent à 15°.5 et 755.7 m.m. 22.4 c.c. d'azote.
Trouvé: 60.8% C, 7.43% H, 20.40% Az.
Calculé: 60.8% C, 7.29% H, 20.32% Az pour $C_7H_{10}Az_2O$.

Par recristallisation dans l'eau le corps se dépose en

aiguilles qui contiennent $1\frac{1}{2}$ molécules d'eau, qu'elles perdent à 100° ou sur l'acide sulfurique.

0.2676 gr. perdirent 43.4 m.gr. ou 16.22%.
0.3092 gr. perdirent 50.9 m.gr. ou 16.46%, calculé 16.36%.

Le poids moléculaire dont la valeur calculée est 138.2 fut trouvé à 150.8 par la méthode de Landsberger en 10.7 gr. d'alcool, où 0.5333 gr. élevèrent le point d'ébullition de 77°.99 à 78°.37.

Par l'acide nitrique réel la triméthyloxypyrimidine subit une oxydation, même en refroidissant par un mélange refrigérant. L'acide nitrique dilué produisit le même nitrate qui s'obtint par l'action de l'acide réel sur le corps $C_{15}H_{24}Az_6O_3$.

L'acide sulfurique produit des cristaux fort solubles dans l'eau d'un sulfate acide, dont 0.3709 gr. donnèrent 0.3421 gr. $BaSO_4$ donc trouvé 38.75% H_2SO_4, calculé 38.57% pour $C_7H_{10}Az_2O \cdot H_2SO_4 \cdot aq$.

La 4.5.6-triméthyl-2-oxypyrimidine est très semblable à la 4.6-diméthyl-2-oxypyrimidine, sauf quant à la couleur. Une solution aqueuse du premier corps ne se colore pas par le chauffage avec l'acide sulfurique ou l'acide acétique, seulement par l'influence de l'acide nitrique. Ni le chauffage en solution aqueuse, ni l'action de l'iodure de méthyle sur le dérivé potassique en solution alcoolique ne cause de coloration considérable.

La triméthyloxypyrimidine me fournit le moyen de déterminer un peu la structure du corps $C_{15}H_{24}Az_6O_3$ que j'obtins d'une solution alcoolique de deux molécules de la triméthyloxypyrimidine et une molécule d'urée: les cristaux aciculaires, qui se déposent, se fondent à la même température que le produit de la condensation de la méthylacétylacétone et de l'urée.

L'identité fut prouvée aussi par l'analyse: 0.1202 gr. donnèrent à 16° et 769.3 m.m. 25.3 c.c. d'azote ou 24.85%, calculé pour $C_{15}H_{24}Az_6O_3$ 25.04%.

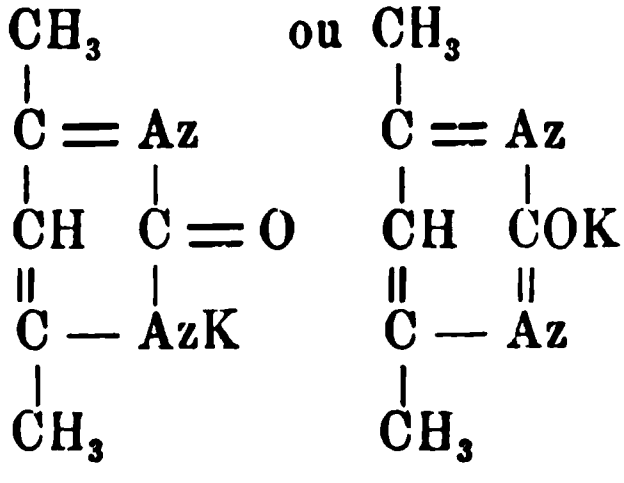
Les aiguilles contiennent aussi 2 molécules d'eau: 0.1385 gr. perdirent à 100° 14 m.gr. ou 10%, calculé 9.67%.

Evidemmemt il faut regarder le corps comme une combinaison double de la triméthyloxypyrimidine et de l'urée. On peut le désigner par le nom de di-4.5.6-triméthyl-2-oxypyrimidine-urée, qui laisse indéterminé si les deux groupes amido de l'urée prennent part à l'addition des deux noyaux pyrimidiques, ou si l'un d'eux entre en réaction avec les deux molécules de triméthyloxypyrimidine.

C'est ici la place pour énumérer les raisons qui m'ont porté à assumer les structures qui se trouvent à la tête des deux chapîtres intitulés diméthyl- et triméthyloxypyrimidine. Du premier corps j'ai décrit des cristaux incolores et jaunes et j'ai attribué la coloration à une transformation moléculaire, dont le produit se mélange aux molécules primitives. On ne saurait s'expliquer la formation du nitrate de diméthyloxypyrimidine rouge du nitrate incolore sans la supposition d'une forme tautomère. L'analyse prouve que la couleur n'est pas la conséquence d'une décomposition de la diméthyloxypyrimidine, dont la couleur jaune n'est pas non plus causée par un polymère, puisqu'alors le poids moléculaire aurait montré une différence.

La coloration de la triméthyloxypyrimidine est moins prononcée: seulement l'acide nitrique est capable de la produire. Mais la conformité des corps est assez grande pour justifier la supposition que les mêmes considérations valent pour tous les deux, mais que le groupe méthyle rend moins stable la structure qui est cause de la couleur.

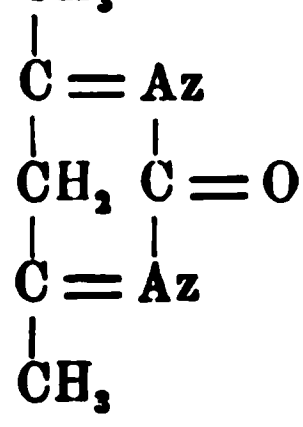
L'existence du dérivé potassique de triméthyloxypyrimidine indique une structure



à celui du dérivé de l'acétylacétone, auquel il est tout à fait comparable.

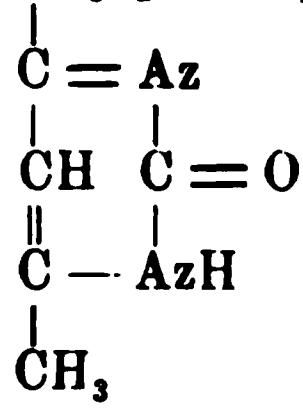
Par l'acide carbonique la diméthyloxypyrimidine en est obtenue en cristaux incolores: celle-ci aura donc une formule correspondant à l'une de celles proposées pour le dérivé potassique, et la modification colorée serait

I.



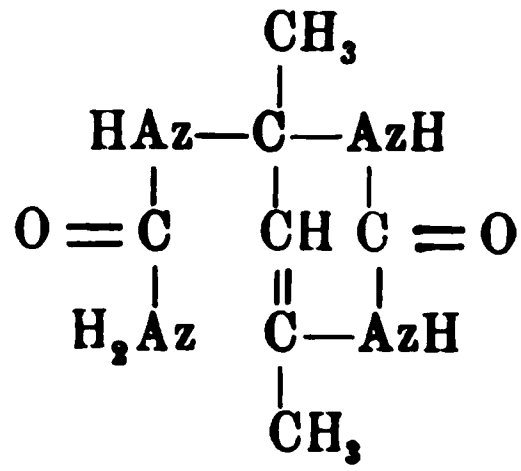
Des deux structures possibles pour le corps blanc je crois que la plus probable est

II.



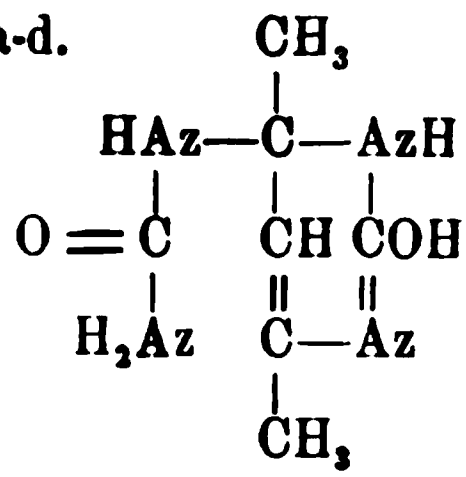
parce qu'alors on en dérive pour la diméthyloxypyrimidine-urée incolore la formule

III.

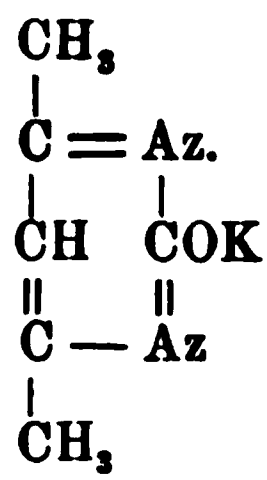


La formule qui correspond à la seconde,

c.-à-d.



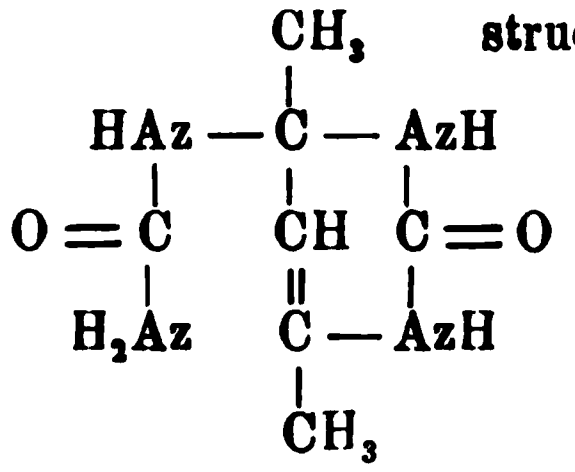
dérivée de



n'est pas acceptable: le corps incolore est le produit direct

de la condensation. Il fallut admettre alors que l'urée serait plus inclinée à réagir dans la forme

sandis qu'une influence perturbatrice (c.-à-d. la lumière) terait la cause qui la fait réagir dans la forme ordinairement acceptée, pour former la combinaison double jaune

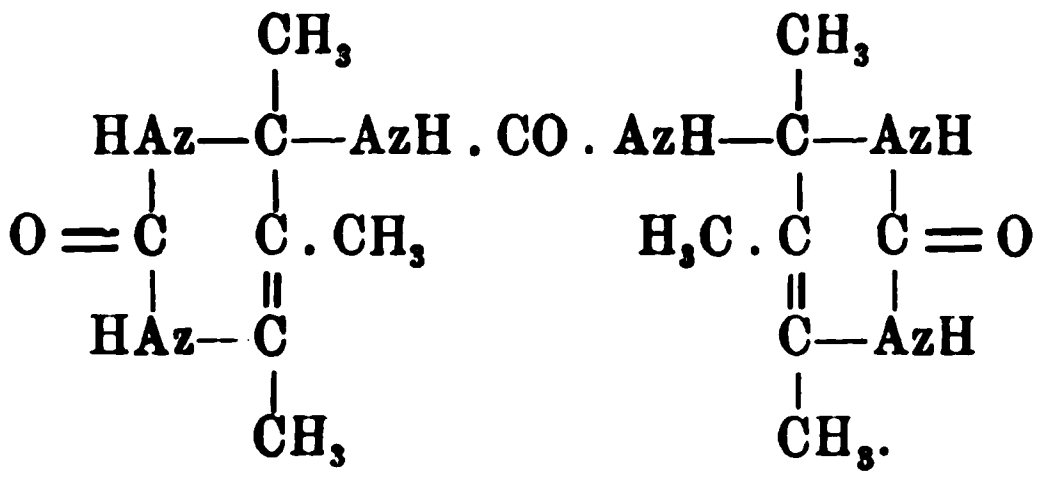


IV

structure qui est en accord avec la formule attribuée à la diméthyloxypyrimidine jaune.

Les formules numérotées I, II, III et IV élucident fort bien les transformations mutuelles des divers corps: par l'addition de l'urée on obtient la combinaison double de la même couleur que la diméthyloxypyrimidine, dont on s'est servie, et inversement, une solution aqueuse de la diméthyloxypyrimidine-urée dépose la diméthyloxypyrimidine analogue.

Pour la combinaison double de l'urée et de la triméthyloxypyrimidine j'ai proposé provisoirement la formule



En remplaçant l'urée par la diméthylurée symétrique et asymétrique dans la synthèse du corps double que j'ai décrite, j'ai obtenu de la solution alcoolique dans le premier cas des cristaux, mais je n'ai pas encore réussi à en déterminer la composition.

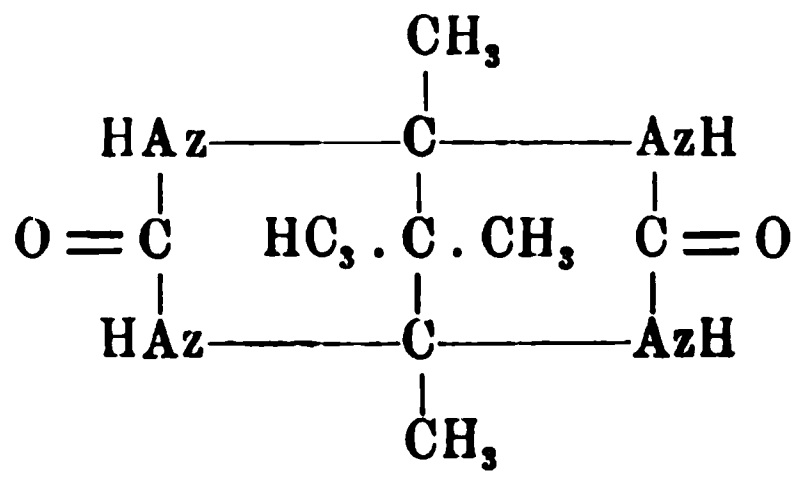
III. Diméthylacétylacétone.

On obtient la diméthylacétylacétone de la manière la plus avantageuse en ajoutant de la méthylacétylacétone à une solution d'alcoolate de sodium dans l'alcool, où l'on fait réagir ensuite à la température ordinaire de l'iodure de méthyle. Dix grammes de monométhylacétylacétone m'ont donné 2.5 gr. de diméthylacétylacétone, séparée de la première par de l'acétate de cuivre. Le dérivé cuivrique qui se dépose se dissout cependant dans la diméthylacétylacétone, de sorte que la méthode n'est pas exacte. En contact avec une solution aqueuse d'urée, la préparation forma une poudre blanche, évidemment la diuréinométhylpentane. Par l'extraction par l'éther la diméthylacétylacétone est isolée tout à fait incolore.

0.1202 gr. donnèrent 0.2890 gr. CO_2 et 0.1028 gr. H_2O.
Trouvé: 65.57 % C, 9.59 % H,
Calculé: 65.57 % C, 9.44 % H pour $C_7H_{12}O_2$.

Le poids spécifique en fut 0.958 à 18°.5 tandis que Perkin [1]) a trouvé 0.9564 à 15°. Comme lui j'ai constaté que le corps est solide à la température ordinaire: il se fond à 18°—19°.

2 . 4-*diuréino*-3 . 3-*diméthylpentane*.



J'ajoutai une partie de cette préparation analysée à une solution aqueuse d'urée, où il se forma une très petite quantité d'une poudre blanche: sans doute causée par une trace de méthylacétylacétone. Toutefois, si la diméthylacétylacétone est capable d'une condensation avec l'urée

[1]) „J. Chem. Soc. Trans." 65, p. 824.

dans ces circonstances, la purification ne donne pas de perte considérable.

Dans l'alcool absolu sous l'influence de l'acide sulfurique je n'ai pas obtenu non plus de meilleur résultat: après une année un gramme à peu près de dicétone n'avait formé que quelques petits cristaux d'un corps dont le point de fusion fut 270°. J'obtins un produit de condensation par le chauffage de l'urée et de la dicétone à 140°—160°: pendant la réaction des bulles de vapeur se formèrent dans le liquide qui ne se colora pas si la diméthylacétylacétone a été purifiée de la manière décrite. Bientôt un corps blanc se dépose que je recristallisai dans l'eau ayant écarté le surplus d'urée par l'alcool. Il forme des cristaux semblables au diuréino-méthylpentane, mais en général mieux développés. Ils conticnnent deux molécules d'eau: à 100° ou sur l'acide sulfurique 0.6117 gr. perdirent 0.0893 gr. ou 14.60 %, calculé 14.51 % pour 2 molécules sur la composition $C_9H_{16}Az_4O_2$ qui fut prouvée par l'analyse:

0.1561 gr. donnèrent 0.2895 gr. CO_2 et 0.1065 gr. H_2O,
0.1751 gr. „ 0.3246 gr. CO_2 et 0.1208 gr. H_2O,
0.1109 gr. „ à 22° et 763.8 m.m. 25.9 c c. d'azote.

Trouvé: 50.58 % C, 7.65 % H,
50.56 % C, 7.73 % H, 26.60 % Az.
Calculé: 50.87 % C, 7.6 % H, 26.45 % Az.

Le diuréinodiméthylpentane se dépose de l'acide acétique en cristaux durs qui contiennent de l'acide acétique. Le dérivé de la méthylacétylacétone se dépose comme une poudre amorphe. Le diuréinodiméthylpentane ne change pas par une température de 360°, donc il est tout à fait comparable au diuréino-pentane et méthyl-pentane.

Comme ceux-ci il se dissout sans dégagement de gaz dans l'acide nitrique réel, mais il est décomposé s'il y est exposé quelque temps. 80.9 m. gr. donnèrent à 19° et 773.3 m. m. 12.8 c. c. de gaz (11.7 à 0° et 760 m. m.) calculé. 16.96 c. c. en supposant que l'une des molécules d'urée se décompose.

Le liquide résultant me donna par évaporation un corps blanc, neutre, qui ne contint pas d'acide nitrique. Il forma par recristallisation dans l'eau des paillettes qui se fondirent à 266° et sublimèrent dans le vide à 230° environ. Ce ne fut point la tétraméthyloxy(-iso-)pyrimidine $C_8H_{12}Az_2O$, que j'attendais.

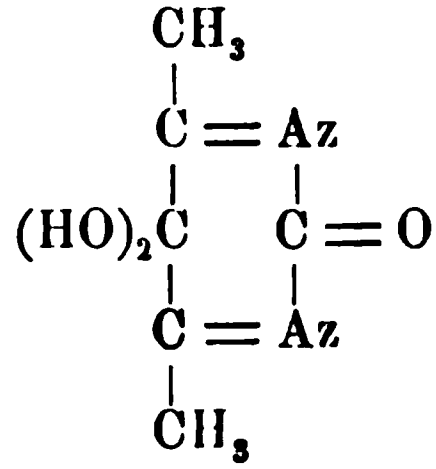
0.1531 gr. donnèrent 0.2575 gr. CO_2 et 0.0705 gr. H_2O.
0.1255 gr. donnèrent à 21°.5 et 771.5 m.m. 20.0 c.c. d'azote.
Trouvé: 45.87 % C, 5.16 % H, 18.38 % Az, d'où suit la composition $C_8H_8O_3Az_2$: 46.11 % C, 5.16 % H, 17.98 % Az, tandis que $C_8H_{12}Az_2O$ contient: 63.09 % C, 7.95 % H, 18.45 % Az.

L'analyse démontre qu'une oxydation a eu lieu.

J'avais observé des vapeurs nitreuses si j'ajoutai de l'eau au liquide pendant l'évaporation au bain-marie. J'éloignai après le dégagement de gaz l'acide par un courant d'air et je séchai sur l'alcali le corps solide qui se déposa.

D'abord j'observai un dégagement de gaz par l'eau froide, mais le corps tout à fait sec ne montre ce phénomène qu'à une température plus élevée: 0.1978 gr. donnèrent 12.8 c.c. de gaz dont l'alcali absorba 2.6 c.c. Le reste fut l'air, expulsé de l'appareil. Dans l'acide nitrique dilué, au lieu de l'eau, le dégagement de gaz ne fut pas plus fort: donc le produit intermédiaire s'est décomposé spontanément ou par l'eau qui est présente dans l'air.

Le corps qui se fond à 266° a été obtenu aussi du diuréinométhylpentane, donc il est probable que les groupes méthyle 5 ont donné l'acide carbonique. La structure serait alors



celle de la 4 . 6-diméthyl-5 . 5-dihydroxy-2-oxy(-iso-)pyrimidine.

L'oxydation de la diméthyloxypyrimidine ne m'a pas donné ce corps, quoique celle-ci décolore une solution aqueuse

OF
CALIFORNIA

de permanganate de potassium à la température ordinaire et prend deux atomes d'oxygène. Il est vrai que la présence d'un groupe CH_2 dans le noyau est nécessaire pourque la réaction puisse avoir lieu, soit dans la diméthyloxypyrimidine elle même, soit dans un produit intermédiaire. C'est pourquoi ce résultat négatif ne prouve pas que la structure attribuée au corps $C_6H_8O_3Az_2$ soit impossible. La préparation de la 4.5.6-tétraméthyloxy(-iso-)pyrimidine serait intéressante pour constater si les acides nitrique et sulfurique donnaient avec elle des combinaisons analogues à celles dérivées de l'acétylacétone et de la méthylacétylacétone. Dans ce cas la faculté de l'oxygène pour l'addition d'une molécule d'acide serait prouvée.

Le formation d'une diuréine de toutes les trois dicétones prouve qu'elles entrent en réaction le plus facilement avec deux molécules d'urée et j'incline à en conclure que la condensation commence par la formation d'un corps

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(AzHCOAzH_2)_2 \\ | \\ CX_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

acétone elle-même le diuréinopentane et la diméthyloxypyrimidine-urée selon la manière dont se forme une seconde molécule d'eau. La diméthyloxypyrimidine alors se formerait par décomposition de celle-ci, sous l'influence d'un acide, du dissolvant ou par l'action continuée de l'acétylacétone. Quoiqu'il en soit de la succession dans laquelle se forment ce corps et sa combinaison double avec l'urée, je crois bien avoir démontré que la formule de M. Evans doit être remplacée par une structure comme je l'ai indiquée plus haut.

Octobre 1907.

Labor. de chimie organ. de l'Univ. de Leyde.

La nitration et l'acétylation du glycinanhydride et de ses homologues méthyliques: l'alanine anhydride et l'anhydride α amino-isobutyrique,

PAR *M.M.* A. P. N. FRANCHIMONT et H. FRIEDMANN.

La nitration du glycinanhydride a été essayée en premier lieu par M. DONK [1]). Il a trouvé qu'elle n'a pas lieu avec l'acide azotique réel même à chaud, mais en traitant le nitrate du glycinanhydride par l'anhydride acétique il a obtenu le mononitroglycinanhydride qui lui a donné par la potasse l'acide nitramino acétylaminoacétique.

Après le départ de M. DONK nous avons continué ce travail et nous l'avons étendu à l'alanine anhydride puis à l'anhydride α amino-isobutyrique. D'abord nous nous sommes demandé si, en partant d'un dinitrate (ou pour plus de sûreté en employant un excès d'acide azotique) on pourrait obtenir le dérivé dinitré au moyen de l'anhydride acétique. En ceci nous avons réussi.

A un mélange de douze parties d'acide azotique réel et cinq parties d'anhydride acétique, bien refroidi dans un mélange de glace et de sel marin, on ajouta deux parties de glycinanhydride. On attendit jusqu'à ce qu'il se fût dissout, puis on versa la solution sur de la glace pilée en agitant continuellement Il se précipita un corps blanc cristallisé, qui fut séparé par filtration puis lavé, d'abord à l'eau glacée ensuite avec un peu d'éther. Ce corps se dissout

[1]) Ce „Recueil" t. 26, p. 207.

très facilement dans l'éther acétique chaud d'où il se cristallise dans la forme de grandes paillettes incolores, luisantes.

L'analyse élémentaire donna les résultats suivants:

0.1784 gr. donnèrent 0.1551 gr. CO_2 et 0.0346 gr. H_2O.
0.1796 gr. donnèrent 43.8 c.c. d'Az à 20° et 754 m.m.

Donc trouvé: C 23.71%; H 2.15%; Az 27.58%.
Calculé pour $C_4H_4O_6Az_4$: C 23.52; H 1.96; Az 27.45.

C'est donc un dinitroglycinanhydride. Il ne présente pas de point de fusion net, mais se décompose à 145°—146°. Il est décomposé aussi par ébullition avec de l'eau et de l'alcool.

Afin de démontrer la structure, nous avons d'abord traité le composé nitré avec une solution méthylalcoolique d'ammoniaque d'environ 1.75%, en telle quantité qu'on avait quatre molécules d'ammoniaque par molécule du dinitroglycinanhydride, en refroidissant dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. Il se dissout aisément et après quelque temps on ajouta de l'acide sulfurique faible jusqu'à légère réaction au papier de Congo. Du sulfate d'ammonium se déposa et fut séparé par filtration. Le liquide évaporé dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique fournit une masse brunâtre, qui fut lavée à l'éther puis dissoute dans l'alcool absolu chaud. Après deux recristallisations dans le même dissolvant on obtint de belles aiguilles luisantes et incolores, présentant toutes les propriétés de la nitraminoacétamide [1]).

Le rendement était faible, cependant on a remarqué un faible dégagement de gaz en versant le composé nitré dans l'ammoniaque méthylalcoolique, une faible coloration en jaune, et des produits accessoires bruns et huileux. Avec de l'ammoniaque aqueuse le résultat fut le même, seulement le dégagement de gaz et la coloration furent un peu plus forts.

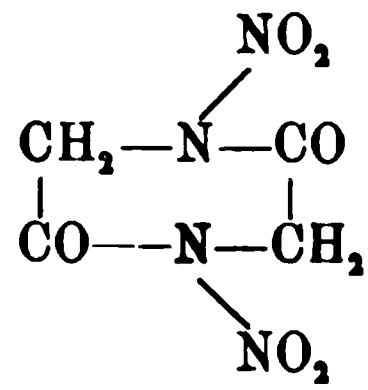
En second lieu nous avons traité le dinitroglycinanhy-

---

[1]) Ce „Recueil", t. 7, p. 238.

dride avec une solution aqueuse de soude caustique de 3 %; quatre molécules de soude sur une du composé nitré, en refroidissant fortement. Après quelques heures on a ajouté de l'acide sulfurique faible et puis on a épuisé la solution par l'éther. Celui-ci laissa après évaporation un corps bien cristallisé, qui par son point de fusion, son sel cuivrique et ses autres propriétés se montra être l'acide nitraminoacétique, décrit par M.M. HANTZSCH et METCALF [1]).

De ces résultats il découle que le dinitroglycinanhydride $C_4H_4O_6N_4$ a la formule structurelle que voici:



Par ébullition avec de l'eau il se décompose avec production d'azote, environ une molécule par molécule. Le liquide aqueux résultant, a une réaction très acide et donne avec le carbonate de cuivre un sel cuivrique bleu peu soluble dans l'eau. Nous n'avons pas poursuivi cette réaction.

Pour la préparation de l'alanine anhydride nous sommes partis du chlorhydrate d'α amino-propionate méthylique au moyen duquel nous avons préparé l'éther méthylique libre que nous avons chauffé à 180°. Le rendement en anhydride était de 51 %. Nous avons aussi essayé de le préparer d'une façon analogue à celle que M. E. FISCHER [2]) a employée pour la préparation du glycinanhydride mais le rendement que nous avons obtenu était plus faible.

L'alanineanhydride donne des combinaisons avec l'acide azotique, mais ces combinaisons sont détruites par la chaleur, par des dissolvants, par un séjour dans le vide;

---

[1]) „Ber. d. D. Ch. G." t. 29, p. 1684.

[2]) „Ber. d. D. Ch. G." t. 39, p. 2930.

de sorte que c'est par pur hasard si on les obtient pures. C'est du moins ainsi que nous interprétons les résultats de nos expériences.

Il se dissout dans l'acide azotique réel avec dégagement de chaleur. Si l'on place cette solution dans un dessiccateur sur de la chaux, elle dépose des cristaux très hygroscopiques. Dès qu'ils ne sentaient plus l'acide azotiqne on a dosé cet acide, par titrage en solution aqueuse, et on a trouvé 46.88 % au lieu de 47 % qu'exige le dinitrate. Comme le mono- et le dinitrate ont presque la même teneur en azote, un dosage d'azote ne pouvait rien nous apprendre; un dosage de carbone et d'hydrogène indiqua un peu trop de carbone et d'hydrogène pour le dinitrate mais beaucoup moins que le mononitrate l'exigerait.

Après trois semaines le composé contenait encore 43.2 % d'acide azotique et fournit le dérivé dinitré (voir plus tard) par l'anhydride acétique.

Si l'on évapore au bain-marie la solution dans l'acide azotique et qu'on la place alors dans un dessiccateur on obtient tantôt un composé cristallisé tantôt un corps huileux, ce qui dépend de la durée de la chauffe; tous les deux sont facilement solubles dans l'eau en donnant des solutions très acides, qui par titrage indiquent plus d'acide nitrique que n'exige le mononitrate, et moins que le dinitrate. En traitant le nitrate avec de l'alcool méthylique ou avec de l'eau et en laissant la solution s'évaporer à l'air on obtient l'alanineanhydride reconnu à son point de fusion et à ses autres propriétés.

Si l'on traite le dinitrate qui contient encore un peu d'acide azotique en excès par l'anhydride acétique, il se dissout avec dégagement de chaleur.

Après quelques heures on a refroidi la solution et on l'a versée sur de la glace pilée. Il se précipita un corps jaunâtre, qui fut séparé par filtration et lavé à l'eau refroidie. Ce corps se dissout facilement dans l'alcool méthylique chaud et se cristallise par le refroidissement en

de longues aiguilles qui se décomposent à 136°. Par le frottement le corps devient électrique.

On obtient la même substance quand on ajoute deux parties de l'alanineanhydride à un mélange de dix parties d'acide azotique réel et de cinq d'anhydride acétique; on a chauffé un instant pour le faire dissoudre, puis refroidi et versé sur de la glace pilée.

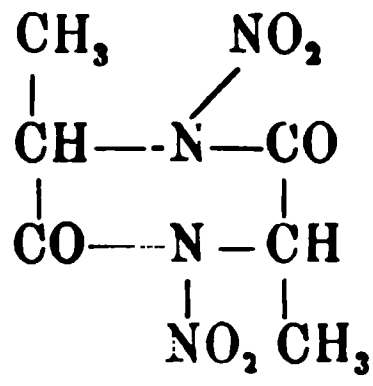
Le précipité séparé par filtration, lavé et recristallisé par l'alcool méthylique forme des aiguilles incolores, très réfringentes, à peu près insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'éther. Comme il a déjà été dit il se décompose à 136° et devient électrique par le frottement. Après quelques recristallisations dans le chloroforme, qui le dissout très bien à chaud et le dépose sous la forme de fines aiguilles, l'analyse fournit les résultats suivants:

0.1862 gr. donnèrent 39.4 c.c. d'Az à 18° et 744 m.m.
0.1936 gr. donnèrent 0.2218 gr. CO_2 et 0.0610 gr. H_2O.

Donc trouvé: C 31.2%; H 3.5%; Az 23.8%.

Calculé pour $C_6H_8O_6Az_4$: C 31; H 3.4; Az 24.1.

C'est donc le dinitro-alanineanhydride $C_6H_8O_6N_4$ auquel nous donnons la formule



Il se laisse très bien cristalliser par l'éther acétique.

Espérant obtenir par son dédoublement soit l'α nitram propionamide avec l'ammoniaque, soit l'acide α nitram propionique (ou un sel) avec la soude, nous avons plusieurs expériences, analogues à celles qui avaient d des résultats avec le dinitroglycinanhydride, mais nous n pas réussi à obtenir des corps purs.

L'ébullition avec de l'eau, qui décompose le dérivé avec dégagement de gaz, ne nous a non plus fou

corps bien définis. Il semble que, tant dans les décompositions par les alcalis que dans celle par l'eau, il se forme de l'acide azoteux.

Pour arriver à l'anhydride α amino-isobutyrique nous avons préparé en premier lieu le chlorhydrate de l'acide α amino-isobutyrique. Pour cela nous nous sommes servis d'abord du nitrile de l'acide α oxy-isobutyrique (l'acétonecyanhydrine) obtenu selon le brevet de H. Buchner [1]) en combinant l'acétone avec le bisulfite de sodium en solution aqueuse et en y ajoutant du cyanure de potassium; procédé qui ne coûte que quelques minutes. Le nitrile séparé de la solution saline fut chauffé ensuite en vase clos avec une forte solution alcoolique d'ammoniaque (une moléc. par molécule) au bain-marie pendant douze heures. Puis on ajouta de l'acide chlorhydrique fort en excès et enfin de l'eau après quoi on chauffa à l'ébullition pendant quelques heures.

Par évaporation on obtint un mélange de chlorure d'ammonium et du chlorhydrate de l'acide α amino-isobutyrique qu'on a séparé par l'alcool absolu dans lequel le dernier corps est très soluble. Il cristallise mal de cette solution mais après avoir chassé l'alcool on le recristallisa dans l'eau ce qui le fournit en de très grands cristaux.

Plus tard après la publication de M.M. Zelinsky et Stadnikoff [2]) nous avons suivi aussi leur méthode pour obtenir le chlorhydrate, avec succès.

Le chlorhydrate fut transformé en son éther méthylique. Pour cela il fut dissous dans quatre fois son poids d'alcool méthylique et par cette solution on fit passer un courant de gaz chlorhydrique sec jusqu'à saturation et on abandonna le liquide pendant 24 heures. Puis on distilla les trois quarts

---

[1]) „Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige par Friedländer" t. 7, p. 20.

[2]) „Ber. d. D. Ch. G." t. 39, p. 1726.

de l'alcool méthylique, et l'on plaça le résidu dans un dessiccateur où il fournit des cristaux très solubles dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, insolubles dans l'éther et l'essence de pétrole. Pour le dosage de chlore il fut dissous dans le chloroforme et précipité par l'éther.

0.3011 gr. donnèrent 0.2802 gr. d'AgCl; il contient donc 23.1 % de chlore.

Le chlorhydrate d'α amino-isobutyrate méthylique $C_5H_{12}O_2NCl$ en contient 23.12 %. Le corps est donc pur; il ne présente pas de point de fusion net mais se décompose à 183°.

Il nous a servi à préparer l'éther méthylique libre. Pour cela il fut dissout dans la moitié de son poids d'eau et cette solution refroidie dans un mélange de glace et de sel après y avoir ajouté un volume d'éther cinq fois celui de l'eau. Dans ce mélange on versa, goutte à goutte et en agitant, une solution aqueuse de soude caustique de 33 %, en ayant soin que la température ne dépassa jamais zéro. Après avoir fortement secoué le mélange on y ajouta autant de carbonate de potassium qu'il en fallait pour réduire la solution en une bouillie très épaisse, difficile à remuer. La solution éthérée fut décantée et la bouillie encore deux ou trois fois extraite par l'éther. On filtra la solution éthérée et on la dessécha d'abord avec du carbonate de potassium fondu puis avec du sulfate de sodium fondu. En distillant l'éther on a remarqué qu'une partie du produit passa avec les vapeurs de l'éther.

Le résidu fut distillé dans le vide, puis rectifié. Il passa sous une pression de 20 m.m. à 45°. Sous une pression de 749 m.m. il distille sans décomposition à 136°.

C'est un liquide incolore dont le poids spécifique fut déterminé à 12° et fut trouvé par rapport à l'eau de 4° = 0,9787. L'analyse élémentaire donna le résultat suivant:

0.2184 gr. donnèrent 0.4102 gr. CO_2 et 0.1852 gr. H_2O.

0.2218 gr. donnèrent 23.2 c.c. d'Az à 17° et 761 m.m.

Donc trouvé: C 51.21 %; H 9.42 %; N 12.1 %.

Calculé pour $C_5H_{11}O_2N$: C 51.28; H 9.40; N 11.96.

C'est donc l'α amino-isobutyrate méthylique.

Le rendement laisse beaucoup à désirer, mais on peut regénéner le chlorhydrate de l'acide α amino-isobutyrique en dissolvant la bouillie dans l'acide chlorhydrique, évaporant à siccité et épuisant par l'alcool absolu.

C'est avec cet éther méthylique que nous avons essayé de nous procurer l'anhydride.

Si l'on y ajoute la moitié de son poids d'eau, il s'en sépare après quelque temps un corps incolore bien cristallisé, qui n'est autre chose que l'acide α amino-isobutyrique car, lavé à l'alcool et séché sur l'acide sulfurique dans le vide, un dosage d'azote nous apprit qu'il contenait 13.7 % d'azote tandis que l'acide en contient 13.6 %, 0.1940 gr., ayant donné 23.4 c.c. à 20'5 et 760 m.m. Les autres propriétés: la solubilité, le goût sucré etc. ne laissèrent aucun doute.

En chauffant l'éther méthylique en vase clos entre 180°—190° pendant douze heures nous avons obtenu un corps cristallisé incolore, baigné dans un liquide d'odeur désagréable. Il ne s'était pas produit un gaz. Les cristaux furent séparés par filtration à la trompe et lavés à l'alcool. Ce corps ne se dissolvait presque pas dans l'alcool absolu même bouillant. Il se sublime quand on le chauffe sans se fondre; le corps sublimé contient 13.6 % d'azote, car 0.2178 gr. donnèrent 26 c.c. d'Az à 20° et 761 m.m. Le corps non sublimé fut analysé

0.2174 gr. donnèrent 0.3698 gr. CO_2 et 0.0696 gr. H_2O.
0 2180 gr. „ 26.2 c.c. d'Az à 20° et 761 m.m.
Donc trouvé: C 46.4 %; H 8.6 %; Az 13.7 %.
Calculé pour: C 46.6; H 8.7; Az 13.6.

C'est donc encore l'acide α amino-isobutyrique au lieu de l'anhydride.

Dans une seconde expérience nous avons chauffé l'éther méthylique en vase clos pendant deux fois 12 heures à 220°. La masse cristallisée obtenue était coloreé en jaune et avait une odeur très forte et très désagréable. On l'a mise sur

de l'alcool méthylique, et l'on plaça le résidu dans un dessiccateur où il fournit des cristaux très solubles dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, insolubles dans l'éther et l'essence de pétrole. Pour le dosage de chlore il fut dissous dans le chloroforme et précipité par l'éther.

0.3011 gr. donnèrent 0.2802 gr. d'AgCl; il contient donc 23.1 % de chlore.

Le chlorhydrate d'α amino-isobutyrate méthylique $C_5H_{12}O_2NCl$ en contient 23.12 %. Le corps est donc pur; il ne présente pas de point de fusion net mais se décompose à 183°.

Il nous a servi à préparer l'éther méthylique libre. Pour cela il fut dissout dans la moitié de son poids d'eau et cette solution refroidie dans un mélange de glace et de sel après y avoir ajouté un volume d'éther cinq fois celui de l'eau. Dans ce mélange on versa, goutte à goutte et en agitant, une solution aqueuse de soude caustique de 33 %, en ayant soin que la température ne dépassa jamais zéro. Après avoir fortement secoué le mélange on y ajouta autant de carbonate de potassium qu'il en fallait pour réduire la solution en une bouillie très épaisse, difficile à remuer. La solution éthérée fut décantée et la bouillie encore deux ou trois fois extraite par l'éther. On filtra la solution éthérée et on la dessécha d'abord avec du carbonate de potassium fondu puis avec du sulfate de sodium fondu. En distillant l'éther on a remarqué qu'une partie du produit passa avec les vapeurs de l'éther.

Le résidu fut distillé dans le vide, puis rectifié. Il passa sous une pression de 20 m.m. à 45°. Sous une pression de 749 m.m. il distille sans décomposition à 136°.

C'est un liquide incolore dont le poids spécifique fut déterminé à 12° et fut trouvé par rapport à l'eau de 4° = 0,9787. L'analyse élémentaire donna le résultat suivant:

0.2184 gr. donnèrent 0.4102 gr. CO_2 et 0.1852 gr. H_2O.

0.2218 gr. donnèrent 23.2 c.c. d'Az à 17° et 761 m.m.

Donc trouvé: C 51.21 %; H 9.42 %; N 12.1 %.

Calculé pour $C_5H_{11}O_2N$: C 51.28; H 9.40; N 11.96.

C'est donc l'α amino-isobutyrate méthylique.

Le rendement laisse beaucoup à désirer, mais on peut regénéner le chlorhydrate de l'acide α amino-isobutyrique en dissolvant la bouillie dans l'acide chlorhydrique, évaporant à siccité et épuisant par l'alcool absolu.

C'est avec cet éther méthylique que nous avons essayé de nous procurer l'anhydride.

Si l'on y ajoute la moitié de son poids d'eau, il s'en sépare après quelque temps un corps incolore bien cristallisé, qui n'est autre chose que l'acide α amino-isobutyrique car, lavé à l'alcool et séché sur l'acide sulfurique dans le vide, un dosage d'azote nous apprit qu'il contenait 13.7 % d'azote tandis que l'acide en contient 13.6 %, 0.1940 gr., ayant donné 23.4 c.c. à 20'5 et 760 m.m. Les autres propriétés: la solubilité, le goût sucré etc. ne laissèrent aucun doute.

En chauffant l'éther méthylique en vase clos entre 180°—190° pendant douze heures nous avons obtenu un corps cristallisé incolore, baigné dans un liquide d'odeur désagréable. Il ne s'était pas produit un gaz. Les cristaux furent séparés par filtration à la trompe et lavés à l'alcool. Ce corps ne se dissolvait presque pas dans l'alcool absolu même bouillant. Il se sublime quand on le chauffe sans se fondre; le corps sublimé contient 13.6 % d'azote, car 0.2178 gr. donnèrent 26 c.c. d'Az à 20° et 761 m.m. Le corps non sublimé fut analysé

0.2174 gr. donnèrent 0.3698 gr. CO_2 et 0.0696 gr. H_2O.
0 2180 gr. „ 26.2 c.c. d'Az à 20° et 761 m.m.
Donc trouvé: C 46.4 %; H 8.6 %; Az 13.7 %.
Calculé pour: C 46.6; H 8.7; Az 13.6.

C'est donc encore l'acide α amino-isobutyrique au lieu de l'anhydride.

Dans une seconde expérience nous avons chauffé l'éther méthylique en vase clos pendant deux fois 12 heures à 220°. La masse cristallisée obtenue était coloreé en jaune et avait une odeur très forte et très désagréable. On l'a mise sur

une assiette non émaillée mais elle resta colorée et un lavage à l'éther n'y changea rien.

Alors on l'a traitée à l'eau chaude; une partie se dissolvait, la solution avait une saveur sucrée; la partie non dissoute fut lavée à l'eau, l'alcool et l'éther et devint incolore.

Ce corps ne se fond pas mais se sublime, il est très peu soluble dans l'alcool bouillant et n'a aucune saveur.

L'analyse élémentaire fournit le résultat suivant:

0.1996 gr. donnèrent 0.4114 gr. CO_2 et 0.1508 gr. H_2O.
0.2040 gr. „ 29.4 c.c. d'Az à 18° et 758 m.m.
Donc trouvé: C 56.2 %; H 8.4 %; N 16.5 %.
Calculé pour $C_8H_4O_2N_2$: C 56.4; H 8.2; N 16.5.

C'est donc l'anhydride α amino-isobutyrique cherché.

Le rendement était minime, 10 gr. de l'éther méthylique n'ayant produit que 1.5 gr.

Il se dissout dans l'acide acétique bouillant et cristallise par le refroidissement sans décomposition, car un dosage d'azote dans le corps ainsi recristallisé fournit 16.7 %; 0.1764 gr. ayant donné 25.5 c.c. d'Az à 18° et 760 m.m.

Le poids moléculaire fut donc déterminé par voie ébullioscopique dans l'acide acétique.

0.3192 gr. en 15.63 gr. d'acide acétique élevèrent le point d'ébullition de ce dissolvant de 0.305°; 0.5276 en 15.63 de 0.484. Donc trouvé 169 et 176 Poids moléculaire calculé 170.

En essayant d'améliorer le rendement et d'éviter la décomposition nous avons chauffé l'éther méthylique à l'ébullition pendant toute une semaine mais il ne s'est formé que peu de l'acide et probablement une trace d'anhydride.

En chauffant à 150° en vase clos il s'est formé des cristaux dont la quantité semblait ne plus augmenter après deux jours; néanmoins nous avons continué le chauffage pendant 6 jours puis encore 10 heures à 180° mais encore

la majeure partie du produit consistait en acide et il ne s'est formé que très peu d'anhydride.

Nous avons obtenu un meilleur rendement en chauffant durant 3 fois 12 heures entre 230° et 240°. En traitant le produit comme il a été décrit plus haut 20 gr. d'α amino isobutyrate méthylique ont fourni 5 gr. d'anhydride α amino-isobutyrique.

Puisque l'α amino propionamide avait donné l'anhydride α aminopropionique en le chauffant, nous avons préparé aussi l'α amino-isobutyramide, dans l'espoir d'obtenir avec ce composé un meilleur rendement en anhydride α amino-isobutyrique; ce qui cependant n'a pas été le cas.

Pour obtenir l'amide susdite nous avons dissous l'éther méthylique dans dix fois son poids d'alcool éthylique, saturé d'ammoniaque à 0° et abandonné la solution à la température ordinaire durant trois jours. Après ce temps l'alcool et l'ammoniaque furent évaporés sous une pression réduite à 20 m.m. Le résidu fut placé dans un dessiccateur sur de la potasse et déposa de très beaux cristaux incolores, qui furent séparés du liquide mère et dissous dans le chloroforme. Par l'addition d'essence de pétrole à cette solution on obtint de nouveau les cristaux. Ils sont très solubles dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, peu dans l'essence de pétrole. Leur point de fusion se trouve à 127°. Leur solution aqueuse a une réaction très alcaline. En voici l'analyse.

0.2008 gr. donnèrent 0.3464 gr. CO_2 et 0.1718 gr. H_2O.
0.1614 gr. , - 38.2 c.c. d'Az. à 18° et 769 m.m.
Donc trouvé: C 47.04 %; H 9.5 %; N 27.5 %.
Calculé pour $C_4H_{10}ON_2$: C 47.06; H 9.8; N 27.4.

C'est donc l'amide α amino-isobutyrique cherchée mais le rendement était très mauvais.

Comme il a été dit cette amide se fond à 127° et si l'on continue à chauffer, des cristaux se forment dans le liquide et il y a dégagement d'ammoniaque, mais la majeure partie distille sans décomposition car en la recristallisant elle a le point de fusion 127°. Ce qui reste dans le ballon

distillatoire s'est coloré et si on l'extrait par l'alcool, il en reste un corps cristallisé incolore, se sublimant sans se fondre quand on le chauffe, qu'on put recristalliser par l'acide acétique et qui eut les autres propriétés de l'anhydride α amino-isobutyrique. Cependant cette méthode de se procurer cet anhydride n'est pas avantageuse; aussi n'y avons nous pas eu recours.

Ayant préparé une certaine quantité de l'anhydride α amino-isobutyrique par l'éther méthylique nous l'avons soumis à l'action de l'acide azotique. Si dans une capsule en platine on verse de l'acide azotique réel sur l'anhydride et qu'on évapore au bain-marie jusqu'à siccité il n'y a pas de dégagement de gaz ni de vapeurs rutilantes, et l'on obtient comme résidu l'anhydride intact, ainsi qu'un dosage d'azote le fit voir.

Pour réussir dans la nitration nous avons dissous l'anhydride dans un mélange de 12 p. d'acide azotique réel et 5. p. d'anhydride acétique et chauffé jusqu'à dégagement de vapeurs rutilantes, puis nous avons refroidi la solution et après quelque temps nous l'avons versée sur de la glace pilée. Il s'en sépara un corps blanc qui fut recueilli sur un filtre, lavé à l'eau glacée puis séché à l'air.

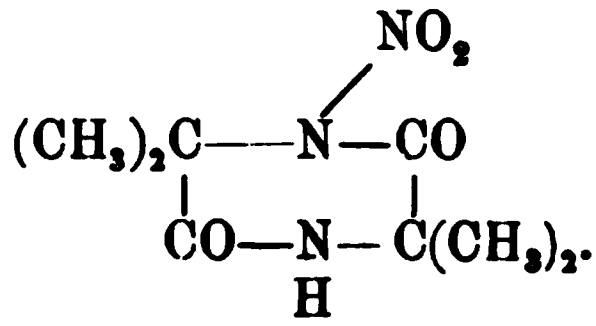
Ce corps qui est insoluble dans l'eau froide se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, l'essence de pétrole, le chloroforme, le benzène et l'éther acétique. Recristallisé par le benzène et ensuite par l'éther il forme de longs prismes qui se fondent à 166° en dégageant des gaz.

L'analyse élémentaire démontra que c'est le dérivé mononitré.

0.1840 gr. donnèrent 0.3004 gr. CO_2 et 0.1006 gr. H_2O.
0.1682 gr. donnèrent 28.4 c.c. d'Az à 18° et 764 m.m.

Donc trouvé: C 44.52%; H 6.07%; Az 19.5%.
Calculé pour $C_5H_{13}O_4N_3$: C 44.65; H 6.04; Az 19.5.

Le monitro-α amino-isobutyranhydride aura une formule analogue à celle du mononitroglycinanhydride c'est à dire:



Il se dissout dans beaucoup d'eau chaude et en cristallise par le refroidissement en de fines aiguilles incolores qui ont le même point de fusion ou de décomposition 166°.

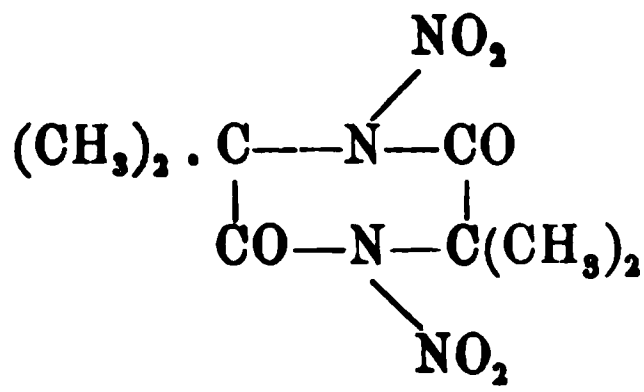
Les liquides mères desquels le dérivé mononitré s'est séparé fournirent par évaporation lente à l'air deux sortes de cristaux, les uns se présentant sous forme de longs prismes, les autres sous celle de rhomboèdres. A l'aide d'une pincette on réussit à les séparer. Le point de fusion des derniers se trouve être plus bas. Après quelques recristallisations dans l'éther leur point de fusion resta à 108° sans décomposition. La décomposition ne commence qu'à 135° environ et est tumultueuse à 150°.

L'analyse élémentaire fournit les chiffres suivants:

0.1612 gr. donnèrent 0.2169 gr. CO_2 et 0.638 gr. H_2O.
0.1504 gr. donnèrent 28.2 c.c. d'Az à 16° et 762 m.m.

Donc trouvé: C 36.69%; H 4.39%; Az 21.7%.
Calculé pour $C_8H_{12}O_6N_4$: C 36.92; H 4.61; Az 21.5.

C'est donc le dérivé dinitré, le dinitro-α amino-isobutyranhydride auquel il faudra attribuer la formule



Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'essence de pétrole, le benzène, l'éther acétique etc.

Bouilli avec de l'eau pendant une demi-heure il ne se dissout pas et ne change pas. Après ce temps il avait encore le même point de fusion.

En traitant le dérivé mononitré à nouveau par le mélange d'acide azotique réel et d'anhydride acétique il s'est transformé en dérivé dinitré. On obtient exclusivement le dérivé dinitré lorsqu'on emploie un mélange de 20 p. d'acide azotique réel et de 7 p. d'anhydride acétique et qu'on chauffe jusqu'à un fort dégagement de vapeurs rouges; puis on verse dans l'eau froide, on recueille le précipité, on le lave, le sèche et le cristallise par l'éther. Le rendement est quantitatif.

On voit donc que la nitration est plus difficile avec l'anhydride α amino-isobutyrique qu'avec le glycinanhydride et aussi que le dérivé dinitré du premier est moins facilement attaqué par l'eau que celui du dernier. La cause dans les deux cas peut être d'ordre stérique, ainsi qu'on l'a remarqué autrefois quand il est question du groupe isopropyle attaché soit au carbone soit à l'azote [1]).

Chez le dinitro-glycinanhydride et encore plus chez le dinitroalanineanhydride la décomposition, tant par l'eau que par les alcalis, peut donner lieu à la formation d'acide azoteux, ce qui n'est plus le cas pour les dérivés nitrés de l'anhydride α amino isobutyrique. Aussi trouve l'on l'acide azoteux dans la décomposition des deux premiers et surtout chez le second.

On aura remarqué aussi que les points de fusion s'abaissent, celui du dinitroglycinanhydride étant 146°, celui du dinitro-alanineanhydride 136° et celui du dinitro α amino-isobutyranhydride 108°. Ce qui s'accorde avec une règle donnée par l'un de nous il y a dix ans [2]).

Acétylation.

En chauffant le glycinanhydride avec dix fois son poids d'anhydride acétique il se dissout à la fin en quelques

---

[1]) Ce „Recueil", **4**, p. 396, 397, 399; **24**, p. 410 et 411.

[2]) Ce „Recueil", t. **16**, p. 139.

heures. Par le refroidissement il ne s'en sépara rien. On distilla alors les deux tiers de l'anhydride acétique et on laissa refroidir. Il ss déposa un corps solide, qui fut séparé par filtration. Ce corps se dissout aisément dans l'alcool chaud et en cristallise en de très fines aiguilles. Puisqu'elles étaient un peu colorées on les a recristallisées dans l'alcool et décolorées par le noir animal. On les obtint alors incolores et d'un point de fusion constant à 102°.

L'analyse démontra que c'était le dérivé diacétylique.

0.2130 gr. donnèrent 0.3772 gr. CO_2 et 0.0958 H_2O.
0.1834 gr. donnèrent 23 c.c. d'Az à 19°5 et 755 m.m.

Donc trouvé: C 48.29%; H 4.99%; Az 14.2%.
Calculé pour $C_8H_{10}O_4N_2$: C 48.48; H 5.05; Az 14.14.

Le diacétylglycinanhydride est très soluble à chaud dans l'eau et dans l'alcool, dans le chloroforme, l'éther acétique et l'éther.

L'alanineanhydride traité comme le glycinanhydride se comporte de la même façon, seulement par le refroidissement de l'anhydride acétique il s'en sépara un peu d'alanincanhydride non attaqué. En concentrant la solution jusqu'au tiers il en cristallisa un autre corps qui fut séparé par filtration à la trompe. Ce corps est très soluble dans l'alcool absolu bouillant et cristallise par le refroidissement en de belles aiguilles luisantes. Par recristallisation le point de fusion resta constant à 132°.

L'analyse démontra que c'était le dérivé diacétylique.

0.1822 gr. donnèrent 0.3542 gr. CO_2 et 0.0984 H_2O.
0.1664 gr. , 18.2 c.c. d'Az à 18° et 760 m.m.

Donc trouvé: C 53.18%; H 6.—%; Az 12.63%.
Calculé pour $C_{10}H_{14}O_4N_2$: C 53.09; H 6.19; Az 12.39.

Le diacétylalanine anhydride se dissout aisément dans l'eau chaude et en cristallise par le refroidissement. Il se dissout dans l'éther, mieux dans le chloroforme et l'éther acétique, mais dans tous les dissolvants moins que le diacétyle glycinanhydride.

L'anhydride α amino-isobutyrique bouilli avec dix fois son poids d'anhydride acétique ne s'est pas dissout en huit heures. Alors on y ajouta de l'acétate de sodium fondu, mais après encore huit heures d'ébullition, l'anhydride n'avait pas encore disparu. En traitant par l'eau on obtint un corps insoluble qui fut recristallisé dans l'acide acétique et avait alors toutes les propriétés de l'anhydride α amino-isobutyrique, ce qui fut confirmé par un dosage d'azote, qui fournit 16.6 %. 0.1684 gr. ayant donné 24.6 c.c. à 21° et 764 m.m.

Beaucoup restait dissous dans l'eau contenant l'acide acétique et l'acétate de sodium; on évapora cette solution à siccité et l'on épuisa le résidu par le chloroforme bouillant qui dissout l'acétate acide de sodium et non l'anhydride α amino-isobutyrique.

Une autre expérience dans laquelle on fit bouillir l'anhydride avec le chlorure d'acétyle pendant plusieurs heures n'eut pas un meilleur succès; puis qu'il ne s'était pas dissout on filtra et on lava l'anhydride avec l'alcool et l'éther puis on y dosa l'azote. 0.1764 gr. donnèrent 25.4 c.c. d'Az à 16° et 757 m.m. donc trouvé: 16.7 % d'Az, calculé 16.6.

L'anhydride n'est donc pas attaqué.

On voit que l'acétylation rencontre des difficultés analogues à celles que nous avons eues dans la nitration (voir p. 204) et qui sans doute sont d'ordre stérique [1]).

Ce travail est encore bien incomplet mais c'est par le départ de M. Friedmann que nous avons résolu de publier les résultats acquis jusqu'ici.

Leide, Novembre 1907. *Lab. de chim. org. de l'Univ.*

---

[1]) Tout récemment M. E. Fischer, „Ber." 41, p. 889, donne aussi des exemples d'empêchement stérique par le groupe isopropyle, sur lequel l'un de nous a déjà attiré l'attention en 1885, seulement il est bon de remarquer que chez les corps, dont nous avons traité ici, l'azote semble avoir aussi sa part dans l'empêchement.

Etudes sur les six acides dinitrobenzoïques,

PAR *M.* H. A. SIRKS.

Introduction.

V. MEYER découvrit en 1894 que l'acide mésitylènecarbonique ne peut être éthérifié de la manière ordinaire, c'est à dire au moyen d'alcool et de gaz chlorhydrique. Cette découverte fut le point de départ d'un grand nombre de recherches, faites d'abord par lui et ses élèves, ensuite par d'autres savants. Ces recherches ont abouti à la loi de l'éthérification des acides aromatiques bien connue, en vertu de laquelle les acides aromatiques, ayant deux groupes vicinaux au carboxyle, montrent la même particularité que l'acide mésitylènecarbonique. Les recherches de V. MEYER et de ses élèves étaient de nature qualitative. Ils ne mesurèrent pas la vitesse de l'éthérification, mais ils se bornèrent à rechercher, pour une série d'acides et dans les mêmes conditions d'expérience, si une formation d'éther composé avait lieu.

Ce fut M. H. GOLDSCHMIDT qui comprit qu'une connaissance plus exacte de ces phénomènes pouvait seule être acquise par une comparaison quantitative du degré de l'éthérification de différents acides. Il détermina donc la vitesse de l'éthérification pour un assez grand nombre d'acides aromatiques (pour la plupart monosubstitués) dans des conditions analogues.

Comme il semblait fort intéressant d'étudier ces vitesses pour une série d'acides isomères, tels que les six acides dinitrobenzoïques, M. HOLLEMAN me proposa de faire une recherche de ce genre. On pourrait alors constater, mieux qu'on ne l'a fait jusqu'ici, quelle influence exerce la position relative des groupes nitro sur la formation de l'éther Il était également important de comparer les constantes de vitesse avec d'autres propriétés de ces acides, surtout avec leur conductibilité pour le courant électrique en solution étendue.

Ce travail se compose donc des parties suivantes:

I. Préparation des six acides dinitrobenzoïques.
II. Vitesse d'éthérification de ces acides.
III. Leur conductibilité électrique.
IV. Quelques autres constantes physiques de ces acides.

I. *Préparation des six acides dinitrobenzoïques.*

Tous ces acides sont déjà connus, quoique la préparation de quelques-uns d'entre eux soit fort longue.

L'acide symétrique 1.3.5 (1 est toujours le groupe carboxyle) s'obtient facilement en partant de l'acide benzoïque. Les autres furent préparés par l'oxydation des dinitrotoluènes correspondants. De ces combinaisons les isomères 2.4 et 2.6 ($CH_3 = 1$) sont des produits du commerce; les autres (3.4, 3.6 et 2.3) s'obtiennent par la nitration du m-nitrotoluène que la maison DE HAEN vend à l'état de grande pureté à prix modéré. Je commence donc par la description de la méthode suivie pour obtenir les dinitrotoluènes 3.4, 3.6 et 2.3.

Préparation du dinitrotoluène 3.4.

Vu que BEILSTEIN et KUHLBERG [1]) mentionnent, que par la nitration du m. nitrotoluène il se forme principalement du dinitrotoluène 3.4, j'ai exécuté cette nitration et

[1]) A. 155, 25.

examiné quels sont les produits accessoires qui se forment. Avec le m. nitrotoluène technique de DE HAEN, qui se trouvait être à peu près chimiquement pur (p. d. f. 16°), quelques expériences provisoires faites avec des mélanges nitro-sulfuriques de différente composition m'ont prouvé que l'introduction d'un groupe nitro se fait le mieux de la manière suivante.

Dans un matras d'un demi-litre on introduit un mélange de 80 c.c. d'acide sulfurique à 100 %, 25 c.c. d'acide nitrique, p. sp. 1.4, et 33 c.c. d'acide nitrique, p. sp. 1.5, que l'on place ensuite dans un bain-marie à la température de ± 50°. Tandis que le contenu du matras est tenu en mouvement par un agitateur, on verse à l'aide d'un entonnoir à robinet, et avec une vitesse telle que la température dans le matras reste au-dessous de 80°, 100 grammes de m. nitrotoluène. Après cette opération qui prend environ 10 minutes, on verse le contenu du matras dans un gobelet contenant environ un litre et demi d'un mélange d'eau et de glace. Le produit de la nitration, jaune et huileux, est lavé immédiatement dans un entonnoir à robinet, d'abord plusieurs fois avec de l'eau, et enfin avec une solution étendue de bicarbonate de soude.

Le produit ainsi purifié, pesant à l'état humide environ 125 gr., abandonné à lui-même, devient déjà partiellement solide à la température ordinaire et plus rapidement encore à 0°. En essorant à la trompe on peut débarrasser le produit solide de l'huile et le purifier en le soumettant à la cristallisation en solution alcoolique. On obtient alors des aiguilles d'un jaune clair, qui fondent à 59° ou à 60°, et qui par cela même ainsi que par leur transformation par l'oxydation en acide dinitrobenzoïque 3.4 (p. d. fus. 163°—164°) présentent le caractère du dinitrotoluène 3.4.

L'examen du résidu liquide du produit de la nitration (± 90 gr.) donna les résultats suivants. M. GRELL [1]),

---

[1]) Thèse. Tubingue 1895, p. 10.

qui effectua la nitration du m. nitrotoluène en l'agitant avec de l'acide nitrique concentré, tâcha de séparer le produit de la nitration dans ses parties composantes en le soumettant à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. Il n'y réussit pas; il put seulement effectuer ainsi la séparation d'un produit huileux qui passa le premier, et d'une fraction qui se sépara en aiguilles, se composant manifestement de 3.4 dinitrotoluène.

Dans la liqueur distillée il croit avoir démontré la présence du dinitrotoluène symétrique, vu que par l'oxydation du produit liquide avec de l'acide nitrique un acide fondant à 203° prit naissance. Suivant M. GRELL la liqueur contint en outre du dinitrotoluène 3.4.

Je ne me suis pas servi de cette méthode pour obtenir une séparation; les dinitrotoluènes sont peu volatils, ainsi que je l'ai constaté; pour les quantités de produit nitré que j'avais entre les mains le traitement avec de la vapeur d'eau, ou avec de la vapeur d'eau surchauffée, m'aurait coûté trop de temps. J'observai cependant que le produit liquide de la nitration se laissait fort bien distiller à pression réduite; j'essayai donc d'effectuer une séparation par fractionnement dans le vide au moyen de l'appareil de BRÜHL [1]).

Le produit liquide de la nitration, obtenu en essorant à la trompe le dinitrotoluène 3.4, qui s'était séparé à l'état solide, fut transvasé dans un matras de 300 c.c. muni d'un tube latéral placé fort bas et d'un thermomètre; ensuite le matras fut adapté au récipient et j'évacuai à la trompe.

Quand la pression dans l'appareil eut atteint $\pm$ 15 m.m., le mélange fut porté à l'ébullition dans un bain d'air; la température s'éleva alors à 175°. Le distillatum fut recueilli en cinq fractions à peu près égales; la dernière fraction passa au-dessus de 200° et se solidifia vite; la quatrième fraction se figea aussi par le refroidissement. En essorant à la trompe, ce produit solide fut débarrassé autant que

---

[1]) B. 21, 3339.

possible de l'huile qui fut de nouveau soumise à la distillation, de même que les trois premières fractions liquides. On obtint ainsi encore à quelques reprises un produit solide, passant à la plus haute température, qui fut recristallisé dans de l'alcool chaud. C'était, de même que le produit obtenu précédemment, du dinitrotoluène 3.4, qui semble donc en effet se former en grande quantité dans la nitration du m. nitrotoluène, et possède le plus haut point d'ébullition des isomères obtenus. Le dinitrotoluène obtenu par fractionnement pesait environ 30 gr., de sorte que, en prenant comme point de départ 100 gr. de m. nitrotoluène, on peut isoler en tout ± 65 gr. de ce produit dinitré.

Préparation des dinitrotoluènes 2.3 et 2.5.

Les fractions restantes ne se solidifiant pas par le refroidissement, bien qu'elles eussent été débarrassées pour la plus grande partie du 3.4 dinitrotoluène, il était probable qu'elles contenaient, outre un peu de dinitrotoluène 3.4, encore plus d'un des autres isomères, dont la formation est théoriquement possible par la nitration du m. nitrotoluène, savoir le 2.3, le 3.6, et le 3.5 dinitrotoluène.

Si l'on tient compte de ce que la présence de 1 % d'un isomère dans les nombreux cas, examinés par M. Holleman, provoque une dépression d'environ 0.5° du point de fusion, alors le fait que l'huile ne se solidifie que sous 0° et fond de nouveau à une légère élévation de température, tandis que les isomères purs ne fondent qu'à 60° et plus, ce fait dis-je ne peut s'expliquer par la présence dans l'huile de quantités relativement minimes du dinitrotoluène 3.4 à côté d'un seul autre composé comme masse principale; il faut donc supposer qu'elle se compose d'un système ternaire.

Cette supposition se confirma bientôt par le fractionnement; en réunissant autant que possible les parties qui passent aux mêmes températures, et en les fractionnant de nouveau, elles se solidifièrent soit en les refroidissant, soit

aussi lentement à la température ambiante, et l'on put, en essorant à la trompe — en employant au besoin un entonnoir entouré de glace — et par cristallisation dans l'alcool, obtenir un produit à peu près blanc, qui fondait à 60° et n'était pas identique au nitrotoluène 3.4, car, mélangé à celui-ci, il devenait liquide à une température beaucoup plus basse.

Ce fait et l'oxydation, qui fournit un acide dinitrobenzoïque fondant à 201°, prouvent que j'avais entre les mains le 2.3 dinitrotoluène. En poursuivant le fractionnement, combiné avec le refroidissement des fractions, il était possible de séparer de la partie restée liquide encore plus de dinitrotoluène 2.3. Les fractions passant à la plus haute température déposèrent à la température ambiante un produit cristallin, qui fut isolé en essorant et recristallisé dans l'alcool. La couleur de ces cristaux était jaune clair, leur point de fusion était environ à 51°; ils provoquèrent, mêlés à du 3.4 ou 2.3 dinitrotoluène, un abaissement très considérable du point de fusion, tandis que par oxydation se forma l'acide dinitrobenzoïque 2.5, fondant à 177°.

Le dinitrotoluène 2.5 formait donc le troisième composant du produit de la nitration du m. nitrotoluène; pour l'obtention des trois acides dinitrobenzoïques qui peuvent se former par oxydation des dinitrotoluènes en question, la voie était par conséquent tracée.

Les opérations décrites furent donc reprises sur une plus grande échelle; une quantité de 500 gr. de m. nitrotoluène fut nitrée à la fois. Le produit de la nitration donna déjà par le refroidissement une quantité de dinitrotoluène 3.4 suffisante pour l'oxydation.

Pour arriver plus rapidement à la séparation des dinitrotoluènes 2.3 et 2.5, le résidu liquide du produit de la nitration fut distillé directement dans le vide, et recueilli en deux parties; avec la fraction au point d'ébullition inférieur seulement, qui contenait donc le moins de dinitrotoluène 3.4, la séparation des isomères fut poursuivie.

Après qu'on eût obtenu ainsi plusieurs fois une quantité

de 2.3 et de 2.5 dinitrotoluène, il resta finalement un résidu liquide qui, ni par fractionnement ni par congélation, ne put être séparé dans ses composants et qui provisoirement fut mis de côté.

Pour ce qui concerne les quantités relatives des trois isomères trouvés dans le produit de la nitration du m. nitrotoluène, on peut conclure avec certitude, quoique des dosages quantitatifs n'eussent pas eu lieu, qu'il se compose pour plus de la moitié de dinitrotoluène 3.4, tandis que le dinitrotoluène 2.3 semble s'y trouver en quantités plus grandes que l'isomère 2.5, dont l'isolation en quantité suffisante donna le plus de peine.

Il n'est pas impossible que dans le résidu liquide, qui ne fut pas examiné davantage, se trouve un peu de dinitrotoluène 3.5, le quatrième isomère théoriquement possible, toutefois dans ce cas en quantité très inférieure.

Que Grell [1]) l'ait rencontré dans le produit obtenu par la nitration du m. nitrotoluène est chose douteuse, car en premier lieu il ne l'a pas isolé et ensuite l'obtention d'un acide par oxydation du produit de la nitration, acide qui selon lui fondait à 203°, ne peut servir de preuve concluante, vu que le point de fusion de l'acide dinitrobenzoïque 2.3 (201°) n'en diffère que fort peu. Il ne me semble pas impossible en effet, qu'il ait eu entre les mains ce dernier acide, sans toutefois le reconnaître comme tel.

Appendice. Préparation du dinitrotoluène 3.5 symétrique.

Quoique je n'en eusse pas besoin pour la préparation de l'acide dinitrobenzoïque 3.5, que l'on peut obtenir plus simplement d'une autre manière, je préparai pourtant une petite quantité de dinitrotoluène symétrique, afin de pouvoir comparer les six isomères.

Comme point de départ on prit la p. toluidine, dont on

[1]) Thèse Tubingen 1895, p. 17.

tritura 107 gr. avec 90 c.c. d'acide acétique glacial, pour ajouter ensuite lentement en agitant 120 gr. d'anhydride acétique de 87 %, et chauffer enfin pendant une heure au bain-marie bouillant. La masse à moitié solide fut portée dans ± 1 L. d'eau, essorée à la trompe, bien broyée et mélangée avec de l'eau pour être encore une fois filtrée et lavée en essorant à la trompe. Ce p. acéttoluide fut ensuite nitré selon la prescription de Beilstein [1]). A cet effet on en mélangea lentement, en agitant et en refroidissant avec un mélange de glace et de sel marin, 50 gr. avec 200 c.c. d'acide nitrique p. s. 1 . 5, la température restant au-dessous de 10°. Le produit de la nitration fut porté dans de l'eau glacée, essoré et séché; il pesait 60 gr. Une petite quantité fut recristallisée dans l'alcool et fondait alors à 189° environ, point de fusion du dinitro-p-acéttoluide 3 . 5.

L'élimination du groupe amido fut exécutée de la façon suivante:

10 gr. de dinitro-p-acéttoluide furent dissous dans 23 c.c. d'acide sulfurique de 100 %, chauffés pendant 20 minutes de 110° à 120° et après refroidissement versés dans 150 c.c. d'alcool pur; on ajouta ensuite $3^1/_2$ gr. d'azotite de sodium solide. Ce mélange fut alors chauffé au réfrigérant ascendant sur un bain-marie jusqu'à ce que le dégagement de l'azote fût terminé, après quoi la masse fut versée dans 1 L. d'eau et soumise à la distillation par la vapeur.

D'abord l'alcool passa, puis une combinaison jaune, qui se figea dans le réfrigérant et qui, cristallisée dans le benzène et distillée dans le vide, fondait à 93°, point de fusion du dinitrotoluène 3.5. Le rendement s'élevait à 50% de la quantité théorique.

Pour les points de solidification corrigés des six dinitrotoluènes furent trouvées les températures suivantes:

3 4;	3.5;	2.3;	2·5;	2 6;	2.4
58°.3	92.6	59.3	50.2	65.2	70.1

---

[1]) A. 158, 341.

Pour les poids spéc. à 111°, corrigés pour le vide et pour la dilatation du verre des picnomètres, on trouva:

3.4;	3.5;	2.3;	2.5;	2.6;	2.4
1.2594	1.2772	1.2625	1.2820	1.2833	1.2860

Préparation des acides dinitrobenzoïques.

I. *Préparation de l'acide dinitrobenzoïque* 3 5.

Les prescriptions pour la préparation de cet acide [1]) ne me satisfaisant pas, j'ai suivi une autre méthode qui est simple et donne un rendement à peu près égal au poids de l'acide benzoïque employé. Voici comment j'ai opéré: 20 gr. d'acide benzoïque furent dissous dans 33 cM³. d'acide nitrique, p. sp. 1.52. A cette solution on ajouta 100 gr. d'acide sulfurique concentré. On chauffa au bain-marie pendant 12 heures. Après refroidissement on versa le tout dans de l'eau glacée. Le produit obtenu fondait encore partiellement en le faisant bouillir avec de l'alcool; ce n'était donc pas encore de l'acide dinitrobenzoïque pur. Son poids était de 19 gr. Il fut porté de nouveau dans un mélange des acides nitrique et sulfurique, comme je viens de le décrire. En versant dans de l'eau après un chauffage de 12 heures, on obtint un produit qui, recristallisé dans de l'eau chaude, se présente sous la forme de beaux cristaux qui sont, selon leur point de fusion et leur titre, de l'acide dinitrobenzoïque 3.5 pur. Rendement 19 gr.

J'ai opéré aussi avec de plus grandes quantités en une fois, ce qui était sans aucun inconvénient.

II. *Préparation de l'acide dinitrobenzoïque* 2.4.

Comme je l'ai déjà dit, le dinitrotoluène 2.4 était disponible en grandes quantités; restait à trouver une

---

[1]) A. **221**, 73 Hübner; Z. **1870**, 641 Muretow; B. **29**, 1800 Shukoff.

méthode d'oxydation propre à la préparation de l'acide correspondant.

L'oxydation du dinitrotoluène 2.4 fut soumise à un examen systématique pour trouver les conditions les plus avantageuses. Il en résulta que le mélange d'acide chromique ou une solution d'acide chromique dans de l'acide acétique glacial ne pouvaient être employées; dans le premier cas l'action était nulle, tandis que dans le second une combustion presque totale du corps nitré avait lieu. En chauffant le corps nitro avec de l'acide nitrique dans des tubes scellés, ou en le faisant bouillir avec cet acide dans un vase ouvert, on obtint également des résultats peu satisfaisants Par contre par l'oxydation avec du permanganate de potasse en solution sulfurique concentrée une quantité assez considérable d'acide dinitrobenzoïque se forma, tandis que la combustion totale diminuait, de sorte que dorénavant la méthode fut suivie, qui je puis décrire ainsi.

Dans un matras de 2 L. on introduisit 91 gr. de dinitrotoluène 2.4 avec 800 c.c. d'eau et 400 c.c. d'acide sulfurique brut concentré. La masse, devenue chaude, fut mélangée rapidement par un agitateur; le dinitrotoluène fondu se dissolvait en partie; le reste flottait en fines gouttelettes dans le liquide. Ensuite on ajouta par un entonnoir à tube large, qui se trouva dans le goulot du matras à côté de l'agitateur et d'un thermomètre, 158 gr. de permanganate de potasse en petites quantités et avec une telle rapidité, en agitant continuellement, que la température qui était primitivement de 75° environ restait stationnaire par la chaleur de la réaction. Le permanganate se décolora rapidement et il se sépara une grande quantité de peroxyde de manganèse. Après que le tout eut été ajouté et qu'on eut agité encore pendant quelque temps, la masse fut versée dans un gobelet. Après refroidissement la substance cristalline surnageante,se composant pour la plus grande partie de dinitrotoluène inaltéré, fut enlevée, et provisoirement mise de côté. Le reste fut filtré à la

trompe. Le peroxyde de manganèse resté sur le filtre fut débarrassé avec de l'alcool chaud du dinitrotoluène et de l'acide formé. Après distillation de l'alcool, le résidu fut joint à ce qui fut obtenu par extraction du filtratum du peroxyde de manganèse avec de l'éther et par distillation de ce dissolvant.

Ces résidus furent pulvérisés ensemble avec la substance cristalline citée plus haut, et agités avec une solution de bicarbonate de soude, qui fut ajoutée jusqu'à réaction alcaline; il se forma un mélange jaune brun de dinitrotoluène non dissous et du sel sodique de l'acide dinitrobenzoïque 2.4, qui se trouvait en dissolution. On filtra; le filtratum donna en acidulant avec de l'acide chlorhydrique un précipité qui, après filtration, lavage, et séchage se composait de 13 gr. d'acide dinitrobenzoïque 2.4 qui, d'abord jaune, donna après quelques recristallisations dans l'eau bouillante des lames cristallines presque blanches, fondant à 179°. 65 Gr. de dinitrotoluène furent recouvrés, quantité qui par de nouvelles extractions avec de l'alcool aurait probablement pu être augmentée.

On pourrait supposer qu'en employant une plus grande quantité de permanganate on obtiendrait plus d'acide dans une opération. Or, en augmentant la quantité du permanganate pour une quantité déterminée de dinitrotoluène, la rendement décroît, parce que l'acide formé est aussi attaqué par le permanganate. Des expériences répétées ont démontré, que les quantités nommées sont les meilleures, aussi pour ce qui concerne la concentration et la quantité relative de l'acide sulfurique employé: ceci est également valable pour les méthodes d'oxydation des autres dinitrotoluènes, qui seront communiquées après.

III. *Préparation de l'acide dinitrobenzoïque* 2 . 6.

Pour obtenir cet acide le dinitrotoluène 2 . 6 de KAHLBAUM, qui n'était pas tout à fait pur, fut soumis au même

traitement que celui qui a été décrit en dernier lieu pour l'isomère 2 . 4.

Toutefois on fit usage ici d'un appareil d'extraction qui avait été employé plusieurs fois par M. Eykman pour l'extraction de grandes quantités de liquide.

Dans la fig. 1 Areprésente une bouteille de 10 L., dans laquelle est placé un tube H F, allant jusqu'au fond et dont l'extrémité inférieure latérale est perforée de petits trous. Ce tube est entouré d'un tube plus large, plongeant seulement dans la partie supérieure de A et qui est muni d'un tube latéral, qui passe par le bouchon fermant le matras B. Le tube extérieur est un peu plus

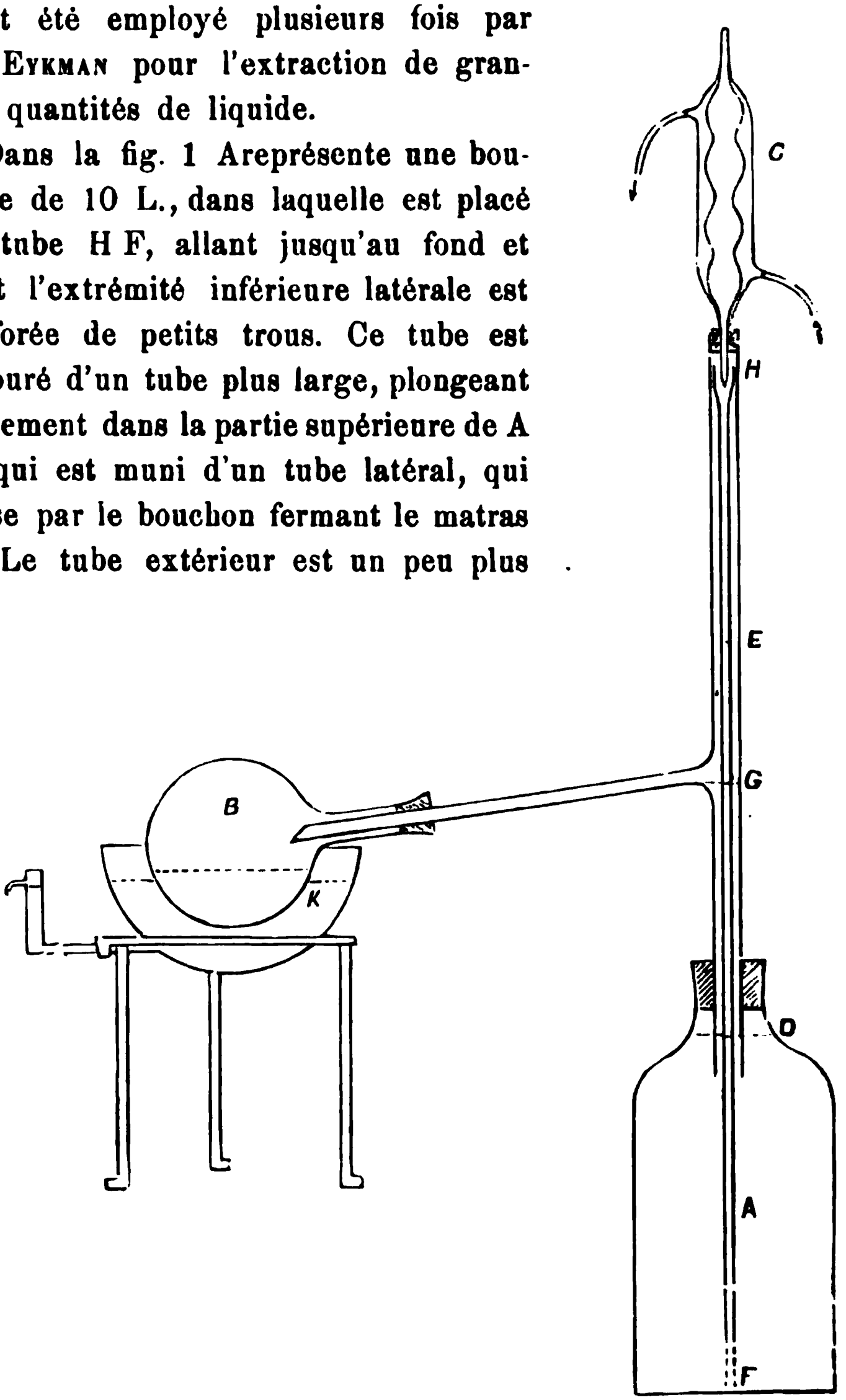


Fig. 1.
Appareil d'extraction.

long par le haut que le tube H F, et porte un bouchon qui permet le passage au tube d'un réfrigérant C; celui-ci aboutit dans l'élargissement en forme d'entonnoir H de H F. On remplit A jusqu'à D avec la substance qui doit être extraite, et on porte de l'éther en ébullition dans B à l'aide du bain-marie K; la vapeur d'éther s'échappant alors par le tube extérieur se condense dans le réfrigérant C et tombe en gouttelettes dans H F. Lorsque l'éther a rempli celui-ci jusqu'à une certaine hauteur, par exemple jusqu'à E, la pression de la colonne d'éther E F équilibre la pression exercée en A et à mesure que plus d'éther s'assemble dans le tube, il s'echappe par F, il sature le contenu de A et enfin s'élevant au-dessus du niveau D, il remplit la bouteille et ensuite le tube extérieur jusqu'à G. Alors l'éther chargé des parties extraites passe dans B, de sorte que A s'appauvrit et que B s'enrichit des matières qui étaient à extraire.

Cet appareil rendit d'excellents services dans la préparation de l'acide dinitrobenzoïque 2 . 6. L'oxydation du toluène correspondant avec du permanganate de potasse et de l'acide sulfurique était encore plus difficile que celle de l'isomère 2 . 4. En employant 91 gr. de dinitrotoluène 2 . 6 on obtint à peine 6 gr. d'acide. La plus grande partie restait intacte. Pour obtenir une quantité suffisante de cet acide, on dut oxyder de grandes quantités de dinitrotoluène; l'extraction des grandes quantités de peroxyde de manganèse qui contiennent l'acide formé, fut bien simplifiée en opérant de la manière suivante:

Après avoir traité 8 fois 91 gr. de dinitrotoluène 2 . 6 en solution sulfurique avec du permanganate de la manière décrite pour le dinitrotoluène 2 . 4, le dinitrotoluène surnageant fut éloigné. Le mélange restant, qui contenait donc, outre l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse, du dinitrotoluène et l'acide cherché, fut introduit dans la bouteille de 10 L. de l'appareil décrit et soumis à l'extraction par l'éther. Une fois mis en action l'appareil put être

abandonné à lui-même pendant tout le jour. Après quelques jours de travail, on refroidit le matras contenant l'éther et l'on versa, après avoir éloigné le réfrigérant, de l'eau dans le tube intérieur, ce qui avait pour effet de chasser tout l'éther de l'appareil dans le matras. Le matras fut alors détaché de l'appareil et l'éther distillé. Le résidu, se composant d'un mélange de dinitrotoluène 2 . 6 et de l'acide correspondant, fut séparé dans ses parties composantes par du bicarbonate; le dinitrotoluène, déjà mis de côté avant l'extraction, et dans lequel se trouvait aussi un peu d'acide dinitrobenzoïque, fut traité de la même manière.

Dans l'oxydation de 728 gr. de dinitrotoluène 2 . 6, effectuée de la manière décrite, 616 gr. de ce corps furent regagnés. L'acide isolé pesait 52 gr.

Comme on n'avait pas pris comme point de départ un dinitrotoluène 2 . 6 chimiquement pur, l'acide dinitrobenzoïque obtenu ne l'était pas non plus et montrait même encore après plusieurs recristallisations un point de fusion, qui était trop bas de plusieurs degrés. Un moyen simple et efficace pour débarrasser l'acide de ses impuretés qui sont très probablement de minimes quantités d'isomères est le suivant. En traitant l'acide dinitrobenzoïque impur avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, l'isomère 2 . 6 seul n'est pas transformé en éther (loi de Victor Meyer). L'acide impur fut traité à chaud pendant quelques heures avec de l'alcool absolu contenant de l'acide chlorhydrique; après que l'alcool fût distillé on ajouta au résidu une solution de bicarbonate, dans laquelle l'acide 2 . 6 se dissout. On sépara par filtration la quantité minime insoluble d'impuretés, et l'on précipita de la solution avec de l'acide chlorhydrique l'acide dinitrobenzoïque 2 . 6 blanc et pur. La purification atteinte de cet acide était évidente par l'élévation remarquable du point de fusion, qui se fixait déjà à 202° après une recristallisation par l'eau chaude, tandis que pour l'acide tout à fait pur le point de fusion doit être fixé à 202°—203°.

Préparation des acides dinitrobenzoïques 3.4, 2.3 et 3.6.

Les quantités des trois dinitrotoluènes obtenus du m. nitrotoluène étant limitées, surtout celles des dinitrotoluènes 2.3 et 3.6, et l'oxydation devant être effectuée avec le moins de pertes possible, on choisit un autre chemin pour obtenir les acides correspondants, que celui qui avait été suivi pour l'oxydation des dinitrotoluènes 2.4 et 2.6.

Une méthode assez propre pour l'oxydation de quantités relativement petites des dinitrotoluènes consiste dans leur traitement pendant un temps assez long avec de l'acide nitrique fort à température élevée. Comme nous l'avons déjà remarqué en parlant de l'acide dinitrobenzoïque 2.4, une courte ébullition des dinitrotoluènes avec de l'acide nitrique ne cause pas une oxydation suffisante; un chauffage prolongé pendant plusieurs jours donnait cependant le résultat désiré.

La rapidité avec laquelle cette oxydation s'effectue n'est pas la même pour tous les dinitrotoluènes. Avec le dinitrotoluène 3.4 le résultat suivant fut obtenu.

Dans un matras à long col on fit bouillir 50 gr. de dinitrotoluène 3.4 avec 75 c.c. d'acide nitrique p. s. 1.5 pendant quatre fois vingt-quatre heures; le mélange fut ensuite évaporé dans une capsule, jusqu'à ce que l'acide nitrique fût éloigné; le résidu fut pulvérisé, mélangé avec une solution de bicarbonate et ensuite filtré. Sur le filtre reste du dinitrotoluène inaltéré, tandis que dans le filtratum un précipité blanc d'acide dinitrobenzoïque 3.4. se forma en ajoutant de l'acide chlorhydrique. On en obtint 16 gr., tandis que le dinitrotoluène regagné pesait 33 gr. Pour purifier entièrement l'acide on dut le recristalliser plusieurs fois dans l'alcool avec addition d'un peu de noir animal: il fondait ensuite à 163°.

Pour le dinitrotoluène 2.3 l'oxydation s'effectua plus lentement; on essaya de l'accélérer en portant le liquide à

l'ébullition sous pression augmentée. Le col très long du matras d'ébullition fut à cet effet recourbé en bas et débouchait dans un tube, dans lequel se trouvait une colonne d'acide sulfurique concentré jusqu'à une hauteur de ± 1 M. L'oxydation fut bien plus ou moins accélérée de cette façon, mais par contre on rencontrait ce désavantage, que l'appareil monté de cette façon exige beaucoup plus de surveillance que quand l'ébullition s'effectue sous pression ordinaire, auquel cas il n'est presque pas nécessaire de s'en occuper.

Le résultat de l'oxydation du dinitrotoluène 2.3 sous pression ordinaire était le suivant: en faisant bouillir 50 gr. pendant une semaine avec 100 c.c. d'acide nitrique p. s. 1.5, 12.5 gr. d'acide dinitrobenzoïque furent obtenus, tandis que 33 gr. de dinitrotoluène furent regagnés. L'acide dinitrobenzoïque 2.3 fond après recristallisation à 201°.

Enfin le dinitrotoluène 2.5 s'oxydait plus ou moins comme l'isomère 3.4. Ainsi par exemple 50 gr. de dinitrotoluène 2.5 donnèrent, après avoir été bouillis pendant 4 jours avec 100 c.c. d'acide nitrique p. s. 1.45, 17.5 gr. d'acide dinitrobenzoïque 2.5; plus de 25 gr. de dinitrotoluène restèrent inaltérés. L'acide dinitrobenzoïque 2.5 fondait après purification à 177° [1]).

Pour les points de solidification corrigés des six arides dinitrobenzoïques on trouva :

3.4;	3.5;	2.3;	2.5;	2.6;	2.4
163°.3	206.8	204.1	179.0	206.4	180.9

---

[1]) Les trois autres dinitrotoluènes furent soumis également à l'oxydation avec de l'acide nitrique. On trouva qu'ils étaient transformés aussi plus ou moins facilement dans les acides correspondants. Le dinitrotoluène 2.6 n'est attaqué que lentement, l'isomère 2 4 se comporte à peu près de même que les dinitrotoluènes 2.5 et 3.4, tandis que le dinitrotoluène symétrique est oxydé remarquablement vite en donnant l'acide correspondant.

Appendice.

Vu que les acides dinitrobenzoïques se prêtent moins bien à la détermination du poids spécifique à cause de leur point de fusion élevé, on choisit pour fixer cette constante leurs éthers éthyliques fondant à température bien inférieure; il furent préparés comme il suit.

Cinq des isomères furent traités de la manière ordinaire avec de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique; ou fit bouillir la solution pendant plusieurs heures; pour l'obtention de l'éther de l'acide dinitrobenzoïque 2.6 cependant un autre chemin dut être choisi. A cet effet cet acide fut d'abord bouilli en solution aqueuse avec la quantité calculée d'oxyde d'argent; par le refroidissement le sel d'argent se cristallisa. On mélangea ensuite ce sel à la quantité équivalente d'iodure d'éthyle, on ajouta du benzène et l'on fit bouillir le mélange pendant deux heures au bain-marie au réfrigérant ascendant; on filtra ensuite et l'on distilla le benzène. Le résidu, l'éther éthylique de l'acide dinitrobenzoïque 2.6, fut recristallisé dans l'alcool. Le rendement était à peu près quantitatif.

Des six éthers éthyliques des acides dinitrobenzoïques on ne connaissait jusqu'ici que les éthers 3.5, 2.4 et 2.5; dans les trois autres on détermina l'azote selon Dumas.

1°. Ether éthylique de l'acide dinitrobenzoïque 2.3:
0.150 gr. donnèrent 15.4 c.c. d'azote à 19° et 764 mM.
Trouvé N = 11.9 %; calculé pour $C_9H_8O_6N_2$: N = 11.7 %.

2°. Ether éthylique de l'acide dinitrobenzoïque 3.4:
0.150 gr. donnèrent 15.35 c.c d'azote à 19° et 763 m.M.
Trouvé N = 11.8 %; calculé pour $C_9H_8O_6N_2$: N = 11.7 %.

3°. Ether éthylique de l'acide dinitrobenzoïque 2.6:
0.150 gr. donnèrent 15.25 c.c. d'azote à 17.5° et 769 m.M.
Trouvé N = 11.9 %: calculé pour $C_9H_8O_6N_2$: N = 11.7 %.

Les points de solidification corrigés des six éthers éthyliques furent les suivants:

3.4;	3.5;	2.3;	2.5;	2.6;	2.4
71°.0	92°.9	88°.4	68°.8	74°.7	40°.2

Pour les poids spéc. de ces éthers à 111°, corrigés pour le vide et pour la dilatation du verre des picnomètres, on trouva:

3.4	3.5	2 3	2.5	2.6	2.4
1.2791	1.2935	1.2825	1.2859	1.2923	1.2858

Conductibilité.

La conductibilité moléculaire des acides dinitrobenzoïques fut déterminée:

1°. en solution aqueuse à 25° et 40°;

2°. „ „ alcoolique à 25°.

I. *Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'eau à 25°.*

Vu la minime solubilité des acides dinitrobenzoïques dans l'eau, la plus grande concentration qu'on put atteindre était de 0.01 norm., valeur qui ne pouvait pas même être atteinte avec l'acide dinitrobenzoïque symétrique, de sorte que la concentration $\frac{N}{200}$ fut prise comme point de départ.

Ces solutions furent ensuite diluées chaque fois de leur propre volume d'eau dans le vase de résistance même, selon la méthode d'Ostwald, jusqu'à ce que la concentration de $\frac{N}{1600}$ fût atteinte.

Les mesures s'effectuaient selon la méthode de Kohlrausch avec pont de Wheatstone, téléphone et rhéostate à bouchons.

L'eau employée pour la dissolution, la dilution, etc., était obtenue en soumettant encore une fois à la distillation, avec un peu de lait de chaux, l'eau de la conduite déjà une fois distillée.

Cette eau avait une conductibilité spécifique de 10^{-6} environ (en Ohms réciproques); elle fut conservée dans de grands flacons qui, de même que tout autre vase de verre employé pour ces mesures, avaient été traités avec de la vapeur d'eau. Pour les mesures on employa un vase de résistance selon Arrhenius, avec des électrodes horizontales platinées, muni d'un thermomètre divisé en dixièmes de degré. Le vase se trouvait dans un thermostate d'Ostwald rempli d'eau. La capacité du vase fut déterminée

plusieurs fois à l'aide d'une solution $\frac{N}{50}$ de chlorure de potassium. Dans le tableau suivant sont inscrites, pour les dilutions indiquées entre $\frac{N}{100}$ et $\frac{N}{1600}$ et pour la température de 25°, les valeurs trouvées pour la conductibilité moléculaire μ, exprimées en Ohms réciproques, des six acides dinitrobenzoïques. La conductibilité moléculaire μ_∞ pour une dilution infinie se calcule suivant Ostwald [1]) pour l'acide dinitrobenzoïque, contenant 21 atomes, pour une température de 25°, à 377.

μ à 25°.

Acides dinitrobenzoïques.	3.4.	3.5	2.3.	2.5.	2.4.	2.6.
$\frac{N}{100}$	124.5	——	256	291.5	310.5	339.5
$\frac{N}{200}$	161.5	162.5	293	321	335.5	355.5
$\frac{N}{400}$	204.5	204.5	320	342.5	349.5	363
$\frac{N}{800}$	247	249	338	355.5	356	367
$\frac{N}{1600}$	284.5	292.5	348	360.5	360 5	369

$\mu_\infty = 377.$

Pour contrôler ces valeurs pour μ on en construisit des courbes qui établirent la relation entre la concentration et la conductibilité moléculaire, cette dernière étant prise comme ordonnée, et le logarithme de la concentration (nombre de litres, dans lequel une molécule est dissoute) comme abscisse. Le tableau graphique représenté ci-après réunit les courbes obtenues ainsi, et donne une idée claire du caractère divergeant des différents isomères.

---

[1]) Ostwald-Luther. „Physico chemische Massungen" 2e Ed. p. 415.

Les observations sont marquées par des points qui pour la plupart peuvent être réunis par des courbes; une

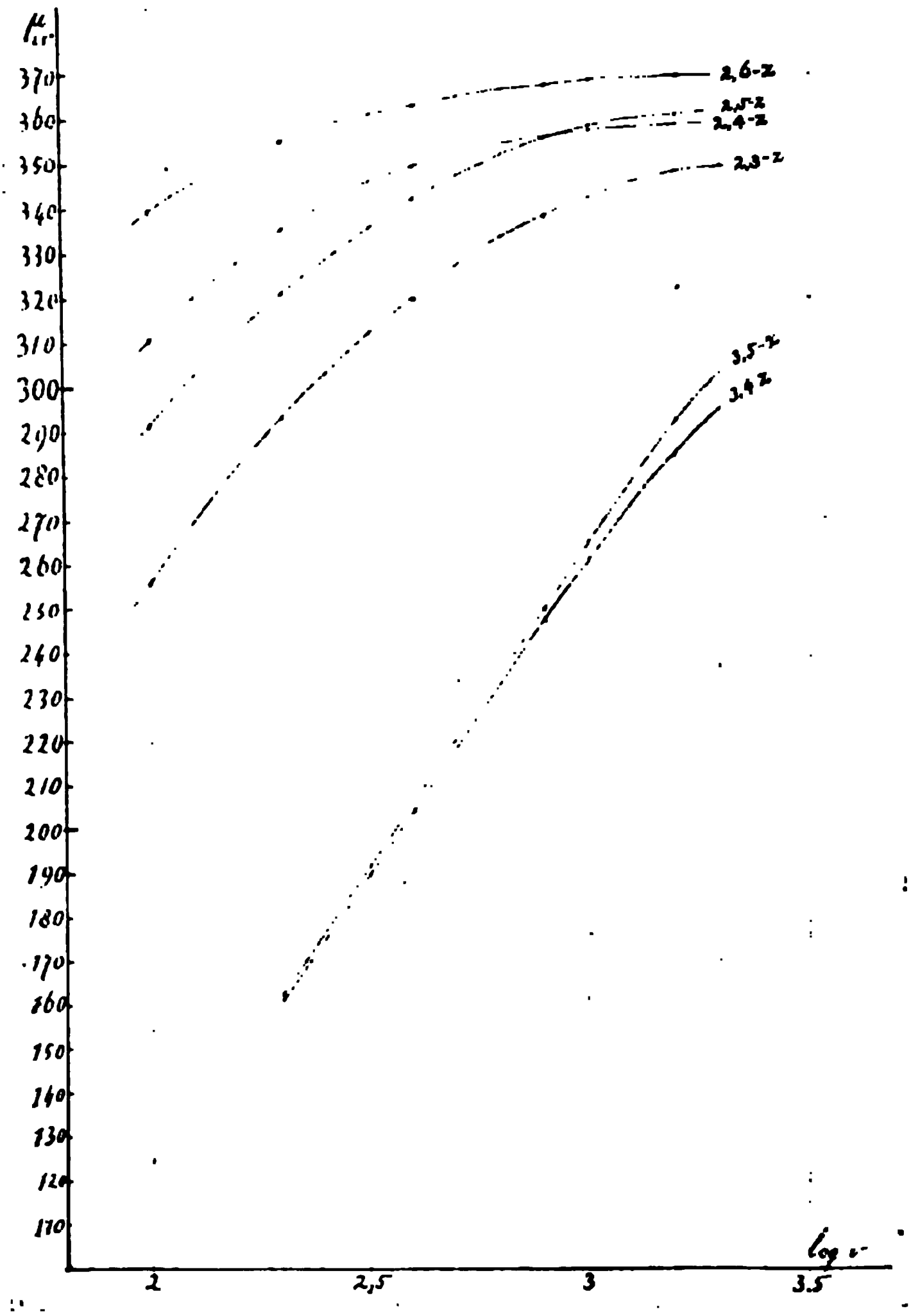


Fig. 2.
Courbes des conductibilités moléculaires à 25°.

seule fois le point observé est un peu en dehors de la courbe, probablement par suite d'une faute de dilution.

Bethman qui détermina μ pour l'acide dinitrobenzoïque 3.5 trouva aux dilutions 341, 682 et 1364 pour μ respectivement 194, 238 et 280, tandis que le tableau graphique ci-joint indique pour ces dilutions resp. 197, 240 et 283.

En considérant ce tableau graphique on remarque immédiatement qui les isomères doivent être distingués en deux groupes; l'un, dans lequel la conductibilité est moindre, comprend les acides dans lesquels un groupe nitro ne se trouve pas immédiatement à côté du carboxyle, c'est à dire les acides dinitrobenzoïques 3.4 et 3.5; ceux-ci sont peu dissociés, surtout pour les dilutions moindres. Le deuxième groupe comprend les quatre acides dinitrobenzoïques, substitués par NO_2 sur une au moins des places ortho. La conductibilité est ici beaucoup plus grande. L'acide nitré sur les deux places ortho a de tous les isomères la plus grande conductibilité, et est, comme on le verra plus loin, déjà dissocié pour 90 % dans une solution de $\frac{N}{100}$.

II. *Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'eau à* 40°.

C'est tout à fait de la même manière qu'à 25° qu'on détermina aussi la conductibilité des six isomères à 40°.

La conductibilité pour la dilution infinie à 40° fut calculée comme il suit. En comparant les différentes valeurs de μ à 25° pour l'acide dinitrobenzoïque 2.6 avec celles qui furent trouvées à 40° suivant le tableau donné ci-dessous, on voit que les dernières valeurs pour μ peuvent être calculées des premières en les multipliant avec 1.18; les différences sont petites; nous pouvons appeler ce nombre le coefficient de température pour μ entre 25° et 40°.

L'acide dinitrobenzoïque 2.6 étant presque entièrement dissocié, on peut admettre que le coefficient de température pour une dilution infinie s'élèvera à peu près à 1.18, et

donc qu'à 40° μ_∞ aura la valeur de $1.18 \times 377 = 455$. Si nous calculons aussi pour les autres acides les coefficients de température moyennes, nous remarquons que ceux-ci divergent plus ou moins et se trouvent entre les valeurs 1.155 et 1.195. La moyenne de tous les coefficients de température donne cependant de nouveau le facteur 1.18, raison de plus pour employer ce nombre pour l'évaluation de μ_∞ à 40°.

Pour avoir un aperçu facile, et comme contrôle pour les déterminations, un exposé graphique est donné ici, fig. 3, construit à l'aide du tableau suivant; il établit un rapport entre la conductibilité moléculaire et la concentration. Le caractères distinctifs des courbes pour 25° se trouvent aussi indiqués ici. Les acides dinitrobenzoïques 3.4 et 3.5 se distinguent de nouveau clairement des acides ortho-substitués par leur conductibilité plus petite.

μ à 40°.

Acides dinitrobenzoïques.	3.4.	3.5	2.3.	2.5.	2.4.	2.6.
$\frac{N}{100}$	150	152	299	331	356	398
$\frac{N}{200}$	194.5	196	345.5	372	388	419
$\frac{N}{400}$	244	245	380.5	399	410.5	432
$\frac{N}{800}$	294	294.5	405	414	422	434.5
$\frac{N}{1600}$	337	336	416.5	419	427.5	434 ?

$\mu_\infty = 445.$

III. *Détermination des constantes de dissociation.*

Des données qui précèdent les constantes de dissociation K ont été calculées suivant la formule d'Ostwald:

$$K = 100\,k = 100 \times \frac{\mu^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu)v}.$$

On calcula aussi le degré de dissociation $m = \frac{\mu}{\mu_\infty}$; 100 m indique les pourcents de l'acide dissous, qui sont dis-

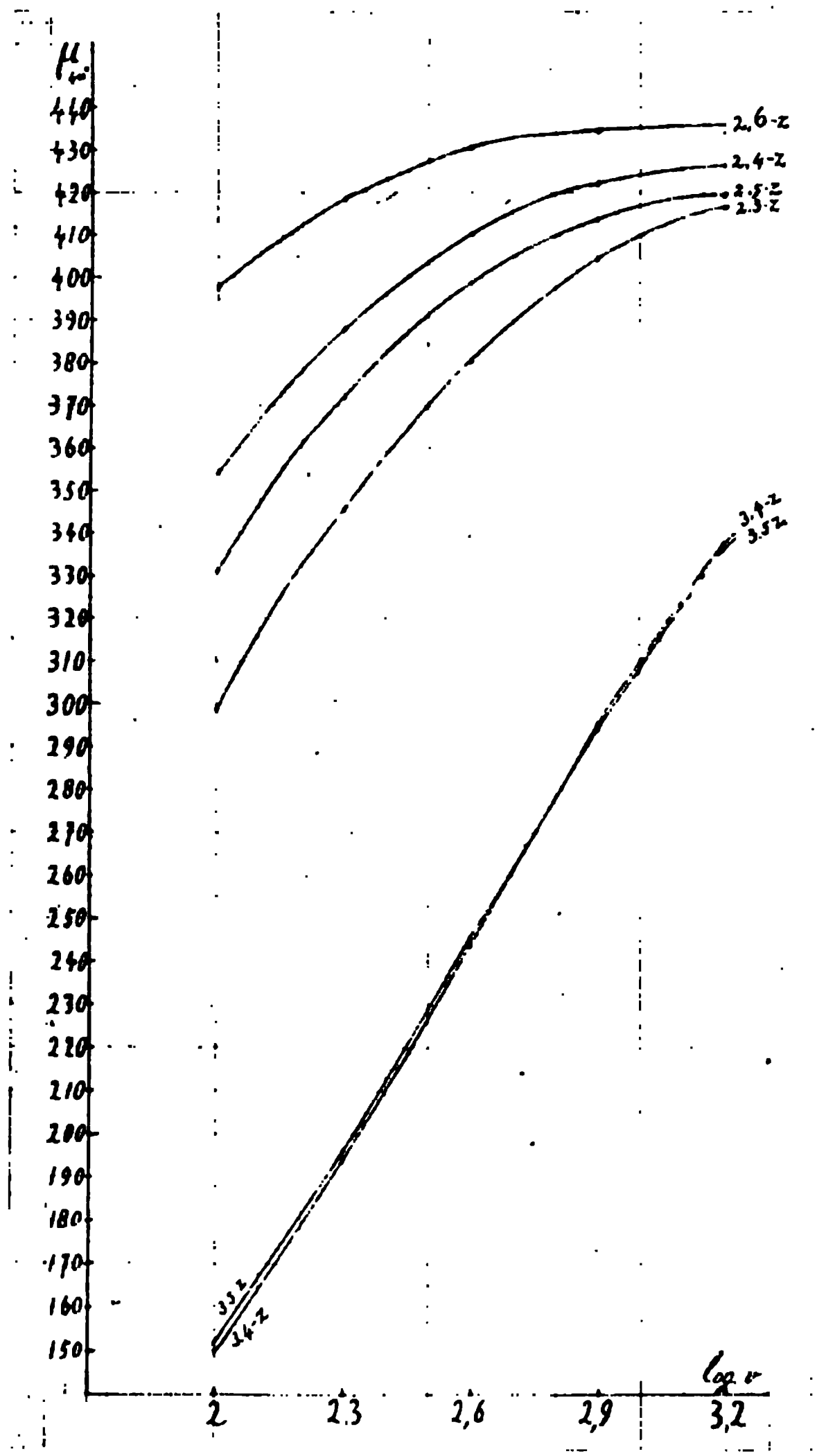


Fig. 3.
Courbes des conductibilités moléculaires à 40°.

sociés en ions. Comme le remarque Ostwald, on ne peut

pas s'attendre à ce que ces acides qui sont dissociés pour 75 % et plus pour les dilutions employées, donnent une constante de dissociation, dont la concordance soit partout bonne, vu que les fautes d'observation de μ apparaissent fort agrandies dans K. Ainsi une erreur de 1 % dans μ pour un acide dissocié pour 90 %, donne une faute de plus de 12 % dans K.

Dans les tableaux suivants qui sont arrangés de la manière habituelle, on a tenu compte de cela et la valeur de K trouvée pour la plus petite dilution fut admise comme constante de dissociation la plus probable.

Acide dinitrobenzoïque 3.4. $T = 25°$. $\mu_\infty = 337$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	124.5	33	0.163
200	161.5	43	0.161
400	204.5	54	0.161
800	247	65.5	0.156
1600	284.5	75.5	0.145

$K = 0.163$.

Acide dinitrobenzoïque 3.5. $T = 25°$. $\mu_\infty = 377$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
200	162.5	43	0.163
400	204.5	54	0.161
800	249	66	0.161
1600	292.5	77.5	0.168

$K = 0.163$.

Acide dinitrobenzoïque 2.3. $T = 25°$. $\mu_\infty = 377$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	256	68	1.44
200	293	77.5	1.36
400	320	85	1.19
800	338	89.5	—
1600	348	92.5	—

$K = 1.44$.

Acide dinitrobenzoïque 2.5. $T = 25°$. $\mu_\infty = 377$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	291.5	77.5	2.64
200	321	85	2.44
400	342.5	91	—
800	355.5	94.5	—
1600	360.5	95.5	—

$K = 2.64$.

Acide dinitrobenzoïque 2.4.		$T = 25°$.	$\mu_\infty = 377$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	310.5	82.5	3.85
200	335.5	89	3.60
400	349.5	92.5	—
800	356	94.5	—
1600	360.5	95.5	—

$K = 3.85$.

Acide dinitrobenzoïque 2.6.		$T = 25°$.	$\mu_\infty = 377$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	339.5	90	8.15
200	355.5	94.5	—
400	363	96.5	—
800	367	97.5	—
1600	369	98	—

$K = 8.15$.

A 40° le calcul du degré de dissociation et de la constante de dissociation donna les résultats suivants:

Acide dinitrobenzoïque 3.4.		$T = 40°$.	$\mu_\infty = 445$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	150	33.5	0.171
200	194.5	43.5	0.170
400	244	55	0.166
800	294	66	0.161
1600	337	75.5	0.148

$T = 0.171$.

Acide dinitrobenzoïque 3.5.		$T = 40°$.	$\mu_\infty = 445$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	152	34	0.177
200	196	44	0.173
400	245.5	55	0.170
800	294.5	66	0.162
1600	336	75.5	0.145

$K = 0.177$.

Acide dinitrobenzoïque 2.3.		$T = 40°$.	$\mu_\infty = 445$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	299	67	1.38
200	345.5	77.5	1.35
400	380.5	85.5	1.26
800	405	91	—
1600	416.5	93.5	—

$K = 1.38$.

Acide dinitrobenzoïque 2.5.		$T = 40°$.	$\mu_\infty = 445$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	331	74.5	2.16
200	372	83.6	2.13
400	399	89.7	—
800	414	93	—
1600	419	94.1	—

$K = 2.16$.

Acide dinitrobenzoïque 2.4.		$T = 40°$.	$\mu_\infty = 445$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	356	80	3.20
200	388	87	2.97
400	410.5	92	—
800	422	95	—
1600	427.5	96	—

$K = 3.20$.

Acide dinitrobenzoïque 2.6.		$T = 40°$.	$\mu\infty = 445$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	398	89.5	7.57
200	419	94	—
400	432	97	—
800	434.5	97.5	—

$K = 7.57$.

Dans le tableau ci-dessous sont résumées toutes les constantes de dissociation, déterminées ici:

Acides dinitrobenzoïques.	3.4.	3.5.	2.3.	2.5.	2.4.	2.6.
constante de dissociation à 25°	0.163	0.163	1.44	2.64	3.85	8.15
constante de dissociation à 40°	0.171	0.177	1.38	2.16	3.20	7.57

De ces valeurs de K seulement celle pour l'acide dinitrobenzoïque 3.5 avait été déterminée plus tôt et cela par

BETHMAN [1]) qui trouva pour 25° $K = 0.162$, donc une valeur correspondant bien avec la mienne.

Par la comparaison des constantes de dissociation des différents acides, le caractère divergeant des isomères est encore plus accentué que par celle de la conductibilité.

Nous voyons par exemple ici que les acides dinitrobenzoïques, substitués sur l'une des places ortho ou sur les deux, ont une constante de dissociation qui est de beaucoup plus grande que celle des deux isomères, dans lesquels il n'y a pas de groupe nitro à côté du carboxyle. C'est ainsi que l'acide dinitrobenzoïque 2 . 3 à 25° a une constante de dissociation neuf fois plus grande et l'acide 2 . 6 même cinquante fois plus grande que l'isomère 3 . 4.

Une résultat pareil est déjà connu pour les acides mononitrobenzoïques; pour l'acide m. nitrobenzoïque on a $K = 0.034$ pour le dérivé ortho $K = 0.62$.

En élevant la température les constantes de dissociation deviennent plus petites pour quelques-uns des acides dinitrobenzoïques, tandis qu'elles deviennent plus grandes pour les autres; ce phénomène a été trouvé aussi entre autres par SCHALLER [2]) pour les acides mono-nitrobenzoïques. Pour l'acide o-nitrobenzoïque la valeur de K diminue par l'élévation de la température, comme c'est du reste généralement le cas suivant lui; pour l'acide m. nitrobenzoïque il y avait d'abord une augmentation de K par élévation de température, ensuite, la température s'élevant d'avantage, une diminution.

IV. *Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'alcool.*

Pour avoir une idée de la dissociation des acides dinitrobenzoïques en solution alcoolique, on fit encore quelques

---

[1]) Ph. Ch. V, p. 387.

[2]) Ph. Ch. XXV, p. 519.

déterminations de la conductibilité des acides dissous dans l'alcool à 95 %.

On mesura seulement les solutions $\frac{N}{200}$, qui furent examinées à 25° immédiatement après leur préparation. L'alcool avait été fraîchement distillé sur de la chaux vive et dilué jusqu'à 95 % en volume par addition d'eau pure, destinée aux mesures de la conductibilité. Les déterminations furent faites de la même manière qu'en solution aqueuse; quoique le minimum qu'indiquait le téléphone était moins perceptible que dans les observations antérieures, les mesures sur le pont ne laissaient pas une incertitude plus grande qu'un demi mM.

Les valeurs mesurées de la conductibilité étant beaucoup plus petites ici qu'en solution aqueuse, une correction fut apportée pour la conductibilité spécifique de l'alcool; cette dernière s'élevait à 1.69×10^{-6}. Dans les valeurs suivantes pour la conductibilité moléculaire on a retranché cette correction des valeurs trouvées directement.

$T = 25°$. Solutions $\frac{N}{200}$.

Acides dinitrobenzoïques.	3.4.	3.5.	2.3.	2.5.	2.6.	2.4.
μ en solution alcoolique.	1.1	1.15	1.75	2.25	2.7	2.9
μ en solution aqueuse.	161.5	162.5	293	321	355.5	335.5

De ce tableau nous voyons en premier lieu que les conductibilités moléculaires dans cette solution alcoolique sont plus de cent fois plus petites qu'en solution aqueuse.

Ensuite ici également les acides non substitués sur les places ortho ont une valeur moindre pour μ que les autres. La série des isomères, disposés selon les valeurs ascendantes de μ, est de nouveau la même que celle qui

a été trouvée pour la solution aqueuse, excepté pour les acides 2.4 et 2.6, qui ont changé de place ici.

Pour ce qui concerne maintenant le degré de dissociation des acides dinitrobenzoïques en solution alcoolique, sa détermination dépend de celle de μ_∞ en solution alcoolique, qui est difficile à exécuter.

Toutefois d'après la recherche de M. E. Cohen on pouvait l'éviter dans beaucoup de cas, en appliquant une règle trouvée par lui qui dit, que la valeur de μ_∞ dans de l'alcool aqueux peut être déduite de la valeur de μ_∞ en solution aqueuse, par multiplication avec un facteur qui a une valeur déterminée pour chaque teneur en alcool. Ce facteur peut être trouvé en déterminant μ en solution alcoolique et en solution aqueuse pour une même dilution arbitraire, et en divisant ces deux valeurs entre elles.

Suivant Cohen μ_v et μ_∞ deviennent donc un même nombre de fois plus petits, quand on prend d'une matière déterminée une solution alcoolique diluée au lieu d'une solution aqueuse.

Il s'ensuit qu'alors aussi le degré de dissociation d'une matière aurait la même valeur dans chaque cas déterminé, vu que le degré de dissociation dépend seulement de $\frac{\mu}{\mu_\infty}$.

Pour les six acides dinitrobenzoïques nous pourrions donc, si la règle de Cohen est aussi applicable à eux, prendre tout simplement les valeurs du degré de dissociation, trouvées pour $\frac{N}{200}$ en solution aqueuse.

Comme il est probable que pour les six acides μ_∞ aura la même valeur en solution alcoolique, comme il l'avait en solution aqueuse, et que par suite le multiplicateur dont il est question plus haut sera égal pour tous les acides pour une dilution infinie, ce facteur devra aussi avoir, si la règle de Cohen est valable dans ce cas, la même valeur pour les six acides et pour une dilution définie.

Si, avec les chiffres trouvés, nous calculons ce facteur pour chacun des six acides, en divisant les valeurs de μ

trouvées précédemment pour des solutions aqueuses de $\frac{N}{200}$ à 25° sur les valeurs correspondantes pour les solutions alcooliques du dernier tableau, nous voyons que ce facteur a dans quatre cas à peu près la valeur 0.007; pour l'acide 2.3 cette valeur est toutefois 0.006, pour l'acide 2.4 presque 0.009. La concordance entre les valeurs trouvées et théoriques est donc moins bonne ici. De nouvelles recherches devront déterminer si la règle de COHEN, dont on semblait pouvoir faire usage pour quelques combinaisons, est généralement applicable.

Les constantes de dissociation des six acides dinitrobenzoïques, trouvées à 25° en solution aqueuse, me mirent en état de vérifier un rapport, trouvé par OSTWALD [1]) et BETHMAN [2]), entre ces constantes pour les acides benzoïques mono- et di-substitués.

Par exemple pour l'acide dinitrobenzoïque 3.4, qui peut être considéré comme de l'acide m-nitrobenzoïque, substitué sur la place para, la constante de dissociation est calculée comme il suit.

Pour l'acide m. nitrobenzoïque on a $K = 0.0345$ et pour l'acide p. nitrobenzoïque $K = 0.040$; cette dernière valeur est 6.67 fois plus grande que le K de l'acide benzoïque, dont la valeur est 0.006. Il suit de là pour la constante de dissociation de l'acide dinitrobenzoïque 3.4: $6.67 \times 0.0345 = 0.23$. La valeur réelle trouvée était 0.16.

Si maintenant on calcule de cette manière les constantes de dissociation des autres acides dinitrobenzoïques, on trouve que pour quatre des isomères les valeurs calculées et les valeurs trouvées s'accordent assez bien, tandis que pour les deux isomères à groupes vicinaux, donc pour les acides dinitrobenzoïques 2.3 et 2.6, il existe des différences importantes entre les valeurs théoriques et les valeurs trouvées de K. Ceci est évident par le tableau suivant.

---

[1]) Ph. Ch. 3, p. 418. [2]) Ph. Ch. 5, p. 385.

Acide dinitrobenzoïque (COOH sur 1.)	K Calculé.	K Trouvé.
1 . 3 . 4.	0.23	0.16
1 . 3 . 5.	0.20	0.16
1 . 2 . 4.	4.1	3.8
1 . 2 . 5.	3.6	2.6
1 . 2 . 3.	3.6	1.4
1 . 2 . 6.	64	8.1

Le rapport mentionné ci-dessus n'existe donc pas pour ceux entre les acides benzoïques disubstitués, dans lesquels les trois groupes sont vicinaux; le fait a déjà été démontré par HOLLEMAN [1]) pour l'acide dioxybenzoïque 2 . 6 et l'acide nitrophtalique vicinal, pour lesquels aussi des différences importantes existent entre les valeurs de *K* calculées et celles qui ont été trouvées.

Vitesses d'éthérification.

Afin de pouvoir comparer les vitesses, avec lesquelles les acides dinitrobenzoïques isomères sont transformés en éthers éthyliques, quand ils sont traités avec de l'acide chlorhydrique éthylalcoolique, j'ai fait usage de la méthode quantitative, introduite par GOLDSCHMIDT, et qui plus tard entre autres fut aussi appliquée par SUDBOROUGH. De même que ces savants j'employai pour mes expériences un grand excès du mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, de sorte que l'équation valable pour les réactions mono-moléculaires: $\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$ soit applicable; dans cette formule x représente la concentration de l'éther formé, a - x la concentration de l'acide encore existant au temps t. Par intégration on trouve la valeur pour la constante de vitesse $k = \frac{1}{t} l \frac{a}{a-x}$.

[1]) Ce Rec. 20, 360.

Pour a et a—x, les concentrations de l'acide dinitrobenzoïque au commencement de l'expérience et à la fin du temps t, on peut prendre naturellement aussi des grandeurs qui y sont proportionnelles, par exemple le nombre de c.c. d'une solution titrée, avec laquelle ces concentrations ont été déterminées. Les mesures de la vitesse furent faites à 25°, 40° et 50°, afin de pouvoir évaluer l'influence de la température. Les déterminations à 25° furent faites comme il suit.

Une quantité d'environ $1\frac{1}{2}$ gr. de l'acide dinitrobenzoïque fut introduite dans un petit matras jaugé, soigneusement nettoyé, d'une contenance de 50 c.c. (à 15°), et dissoute à la température ambiante dans une quantité mesurée à l'aide d'une burette (à peu près 47 c.c.) du mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique. Ce mélange avait la même composition pour toutes les expériences, et se composait d'alcool éthylique pur de 98.2 pourcents en volume, dans lequel du gaz chlorhydrique sec était dissout jusqu'à une concentration de 0.455 N.

On chauffa ensuite la solution de l'acide dinitrobenzoïque à 25° dans un thermostate, et on ajouta au moyen de la burette de l'acide chlorhydrique alcoolique jusqu'à la marque; on boucha ensuite le matras, et on le plaça de nouveau dans le thermostate, après avoir mélangé le contenu. La burette marqua le nombre de centimètres cubes d'acide chlorhydrique alcoolique, qui remplissaient avec l'acide dinitrobenzoïque le matras à 25°. Ensuite, quand la température du liquide dans le matras fut revenue à 25°, on prit rapidement avec une pipette 10 c.c. de la solution et l'on titra avec une solution de potasse caustique de 0.2 N en employant la phénolphtaléine comme indicateur. Le matras fut immédiatement refermé et replacé dans le thermostate.

La capacité de la pipette étant précisément $\frac{1}{5}$ de celle du matras, la quantité d'acide chlorhydrique qui se trouvait dans les 10 centimètres cubes, enlevés par la pipette,

était connue, et l'on pouvait déduire du titre trouvé le nombre des c.c. de potasse caustique 0.2 N, nécessaires pour la neutralisation de l'acide dinitrobenzoïque présent.

Ce dernier nombre de c.c. est donc proportionnel à la concentation de l'acide dinitrobenzoïque au moment qui est considéré comme le commencement de la mesure de vitesse, et est mis à la place de a dans l'expression $\frac{1}{t} l \frac{a}{a-x}$.

Après que le matras avec le reste de la solution eût demeuré pendant un nombre d'heures t dans le thermostate, on en enleva et titra de nouveau 10 c.c. Le titre était devenu plus petit de x c.c. par la transformation d'acide en éther, et était à présent a—x c.c. En substituant ces valeurs pour t et a—x dans l'expression donnée ci-dessus, la constante d'éthérification que nous nommerons e peut être calculée. La formule $e = \frac{1}{t} l \frac{a}{a-x}$ contient toutefois le logarithme naturel qui peut être déduit de celui de Briggs en multipliant avec le facteur 2.3026.

Comme le fit Sudborough on en a déduit pour chaque observation la valeur $e' = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$, facile à calculer avec les logarithmes de Briggs, et des valeurs obtenues de e′ pour un acide déterminé, après différents laps de temps, on a pris la moyenne. Par la multiplication de cette dernière avec le facteur 2.3026 on trouve la constante de la vitesse e pour l'acide examiné.

Goldschmidt a démontré que cette constante de vitesse est proportionnelle à la concentration de l'acide chlorhydrique dans la solution, on peut donc déduire des valeurs trouvées pour e, valables pour l'acide chlorhydrique alcoolique de 0.455 N qui a été employé dans toutes ces déterminations, la constante d'éthérification E pour un acide chlorhydrique alcoolique normal en divisant e par 0.455, ce qui a été fait dans les tableaux suivants.

Acide dinitrobenzoïque 3.4. T = 25°.

a = 6.7 (c. à d. le nombre de c.c. de potasse caustique 0.2 N qui neutralisent l'acide 3.4, présent dans 10 c.c. de la solution au commencement de l'expérience).

t en heures	a−x	$e' = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$
168	3.25	0.0019
336	2.1	0.0015

e' en moyenne 0.0017 ± 0.00003 [1])

$e = 2.3026 \times e' = 0.0039.$

pour de l'acide chlorhydrique normal : $E = \frac{e}{0.455}$ 0.0086.

Acide dinitrobenzoïque 3.5. T = 25°.

a = 6.3.

t	a—x	e'
168	4.05	0.00114
336	3.0	0.00096
672	1.3	0.00102

e' = 0.00104 ± 0.00003. e = 0.0024

E = 0.0053.

Acide dinitrobenzoïque 2.3. T = 25°.

a = 6.6.

t	a—x	e'
336	6.1	0.00010
672	5.7	0.00009

e' = 0.000095 ± 0.00001. e = 0.00022.

E = 0.0005.

[1]) Afin de pouvoir se rendre compte de l'exactitude des chiffres trouvés pour e', on a indiqué ici, comme dans les tableaux suivants, par le chiffre placé derrière le signe ±, l'influence d'une erreur de titrage de 0.05 c.c. sur la valeur e'.

Acide dinitrobenzoïque 2.5. T = 25°.
a = 6.25.

t	a—x	e′
336	5.95	0.00006
672	5.65	0.00006

e′ = 0.00006 ± 0.00001. e = 0.00014.
E = 0.0003.

Acide dinitrobenzoïque 2.4. T = 25°.
a = 6.45.

t	a—x	e′
336	6.25	0.00004
672	6.05	0.00004

e′ = 0.00004 ± 0.00001 e = 0.00009.
E = 0.0002.

Pour l'acide dinitrobenzoïque 2.6 on ne put, à aucune des trois températures employées, déterminer la constante d'éthérification, vu que même après quatre semaines aucune quantité perceptible d'éther ne s'était formée. Du reste la vitesse d'éthérification à 25° pour les acides des trois derniers tableaux est très minime, ce qui fait que les résultats deviennent moins précis. Les déterminations de la vitesse, effectuées à plus haute température, donnent pour ces acides de meilleurs résultats.

Ensuite on mesura de la même manière la vitesse d'éthérification à 40° et à 50°. Cependant, tandis qu'à 25° la composition de l'acide chlorhydrique alcoolique ne varie pas pendant l'expérience, ceci n'est plus le cas à 40°; une lente formation de chlorure d'éthyle a lieu, et le titre de la solution chlorhydrique rétrograde. Ceci fut pris en considération pour le calcul des constantes. A côté des six matras qui contiennent les solutions des acides dinitrobenzoïques se trouvait encore un petit ballon avec de l'acide chlorhydrique alcoolique seul; le changement de son titre fut observé jour par jour.

En titrant l'acide dinitrobenzoïque non éthérifié on trouve donc pour a—x à cette température toujours une valeur trop petite, à cause de la rétrogradation du titre de l'acide chlorhydrique, qui toutefois est exactement connue, de sorte que chaque fois une correction peut être apportée. Dans les tableaux suivants la valeur corrigée de a—x, qui a été employée pour le calcul de E, est donnée à côté de la valeur trouvée.

En somme on devrait encore apporter une seconde correction pour la diminution de la concentration de l'acide chlorhydrique comme catalyseur, avec laquelle la constante d'éthérification est proportionelle. Cette correction toutefois fut superflue, sa valeur étant de beaucoup inférieure à celle des erreurs d'observation probables, et ne pouvant donc avoir d'influence sur la valeur de E. La même remarque est très probablement applicable à toutes les autres corrections, que la formation du chlorure d'éthyle dans le procès de l'éthérification pourrait rendre nécessaires.

Acide dinitrobenzoïque 3.4. T = 40°.

a = 6.65.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e'
64	2.5	2.65	0.0063
76	1.9	2.05	0.0068
88	1 6	1.8	0.0065

$e' = 0.0065 \pm 0.0001$ $\quad e = 0.0150.$

$E = 0.033.$

Acide dinitrobenzoïque 3.5. T = 40°.

a = 6.7.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e'
64	2 75	2.9	0.0057
76	2.35	2.5	0.0056
88	2.1	2.3	0.0053

$e' = 0.0055 \pm 0.0001$ $\quad e = 0.0127.$

$E = 0.028.$

Acide dinitrobenzoïque 2.3. T = 40°.

a = 6.8.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e′
144	5.4	5.7	0.00053
336	3.95	4.6	0.00050
576	3.75	3.8	0.00044

$e' = 0.00049 \pm 0.000015.$ $e = 0.00113.$

$E = 0.0025.$

Acide dinitrobenzoïque 2.5. T = 40°.

a = 6.75.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e′
144	5.35	5.65	0.00054
336	3.8	4.45	0.00054
576	2.55	3.6	0.00047

$e' = 0.00053 \pm 0.000015.$ $e = 0.00122.$

$E = 0.0027.$

Acide dinitrobenzoïque 2.4. T = 40°.

a = 6.7.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e′
144	5.7	6.0	0.00033
336	4.45	5.1	0.00035
576	3.25	4.3	0.00033

$e' = 0.00034 \pm 0.000025.$ $e = 0.00078.$

$E = 0.0017.$

Acide dinitrobenzoïque 3.4. T = 50°.

a = 7.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e′
23	2.9	3.1	0.0154
33.5	1.7	2.0	0.0162
47	1.1	1.5	0.0142

$e' = 0.0153 \pm 0.0003.$ $e = 0.0352.$

$E = 0.077.$

Acide dinitrobenzoïque 3.5. T = 50°.

a = 6.9.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e′
24	3.35	3.55	0.0120
42	1.8	2.15	0.0121
48	1.55	1.95	0.0114

e′ = 0.0118 ± 0.00025. e = 0.0274.

E = 0.060.

Acide dinitrobenzoïque 2.3. T. = 50°.

a = 7.1.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e′
48	5.7	6.1	0.0014
93.5	4.4	5.2	0.0014
184 5	2.6	4.15	0.0013

e′ = 0.0014 ± 0.00005. e = 0.0082.

E = 0.0071.

Acide dinitrobenzoïque 2.5. T = 50°.

a = 7.25.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e′
48	5.6	6.0	0.0017
93.5	4.4	5.2	0.0015
184.5	2.6	4.15	0.0013

e′ = 0.0015 ± 0.00005. e = 0.0034[5].

E = 0.0076.

Acide dinitrobenzoïque 2.4. T = 50°.

a = 7 15.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e′
48	5.8	6.2	0.0018
96	4.8	5.6	0.0011
192	3.3	4.9	0.0009

e′ = 0.0011 ± 0.00005. e = 0.0025.

E = 0.0056.

Afin de pouvoir comparer non seulement les constantes d'éthérification des acides dinitrobenzoïques entre elles, mais afin de pouvoir les comparer aussi avec les constantes de l'acide benzoïque et de ses dérivés mononitrés, du moins à 25°, on détermina la vitesse d'éthérification de l'acide benzoïque et des acides benzoïques méta- et ortho nitrés dans les mêmes conditions que pour les acides dinitrés. Les valeurs que GOLDSCHMIDT a déjà trouvées pour l'acide benzoïque et les dérivés mono-nitrés ne peuvent pas servir pour la comparaison avec les valeurs de E, calculées par moi pour les acides dinitrobenzoïques, vu que GOLDSCHMIDT travaillait avec des solutions d'acide chlorhydrique dans de l'alcool absolu, tandis que l'alcool employé par moi contenait 1.8 % d'eau; or, une petite teneur en eau diminue beaucoup la vitesse d'éthérification, ainsi que GOLDSCHMIDT le démontra. Avec l'acide benzoïque et ses dérivés les chiffres suivants furent obtenus.

Acide benzoïque. T = 25°.

a = 12.8.

t	a—x	e′
19	11.35	0.0023
43	9.7	0.0028
71	8.2	0.0027

e′ = 0.0026 ± 0.00005. e = 0.0050.

E = 0.0132.

Acide m . nitrobenzoïque. T = 25°.

a = 12.2.

t	a—x	e′
69	9.4	0.0016
115	8.2	0.0015
260	6.0	0.0012

e′ = 0.0014 ± 0.00003. e = 0.0032.

E = 0.0071.

Acide o. nitrobenzoïque. T = 25°.
a = 12.5.

t	a—x	e′
139	11.6	0.00023
354	10.8	0.00018

e′ = 0.00020 ± 0.000005. e = 0.00046.
E = 0.0010.

Dans ces tableaux et dans ceux qui précèdent nous voyons presque partout une diminution de la constante e′ à mesure que la réaction avance, phénomène que M. Goldschmidt remarqua également lors de ses observations, et qu'il attribua à l'influence ralentissante de l'eau formée pendant la réaction. Du reste l'influence de traces d'eau, ajoutées à l'alcool, est beaucoup plus grande quand celui-ci est absolu que quand il contient déjà de l'eau, comme M. M. Goldschmidt et Sunde [1]) l'ont démontré. Dans ces circonstances il est incertain, si dans mes expériences la formation de l'eau est la seule cause de la diminution de la constante, ou si des facteurs encore inconnus sont en jeu.

Pour la comparaison des constantes d'éthérification trouvées, les différentes valeurs de E sont réunies dans l'aperçu suivant.

Acides.	E à 25°.	E à 40°.	E à 50°.
Acide benzoïque	0.0132	—	—
Acide m. nitrobenzoïque . .	0.0071	—	—
„ o. „	0.0010	—	—
„ 3.4 dinitrobenzoïque .	0.0086	0.033	0.077
„ 3.5 „ „	0.0053	0.028	0.060
„ 2.3 „ „	0.0005	0.0025	0.0071
„ 2.5 „ „	0.0003	0.0027	0.0076
„ 2.4 „ „	0 0002	0.0017	0.0056
„ 2.6 „ „		infiniment petit.	

[1]) Ber. 39, p. 711.

Il est remarquable que ces isomères, dans lesquels un groupe nitro se trouve à la place ortho par rapport au carboxyle, ont tous une constante beaucoup plus petite que ceux pour lesquels ces groupes ne se trouvent pas l'un à côté de l'autre. Ceci est le cas aux trois températures pour lesquelles l'examen a eu lieu. Cette règle est conforme à la loi d'éthérification de V. Meyer.

Pour chacun des acides examinés nous voyons que la constante d'éthérification augmente avec la température; cet accroissement est plus grand à basse température qu'à température plus élevée. Le coefficient de température, entre deux températures déterminées, n'est pas le même pour tous les isomères, et est en général le plus grand là où E est le plus petit.

De même que Goldschmidt j'ai trouvé la constante d'éthérification de l'acide o. nitrobenzoïque beaucoup plus petite que celle de l'isomère méta, tandis que pour l'acide benzoïque cette constante est plus grande que celle de tous ses dérivés nitrés traités ici.

Il suit des données, que l'introduction dans le noyau d'un nouveau groupe nitro n'a pas toujours pour résultat une diminution de la vitesse d'éthérification. Ceci est bien le cas pour l'acide benzoïque; par l'introduction d'un ou de plusieurs groupes nitro dans cet acide E devient dans tous les cas plus petit; pour l'acide m. nitrobenzoïque au contraire, du moins à 25°, un second groupe nitro qui se place en para par rapport au carboxyle, engendre un agrandissement de E. En introduisant un second groupe nitro en méta dans l'acide métanitrobenzoïque E diminue. Ceci est aussi le cas, quand un nouveau groupe nitro est introduit dans l'acide o. nitrobenzoïque à une place quelconque.

Aperçu général des résultats.

La comparaison des constantes, données dans les derniers chapitres, donne lieu à quelques observations

En discutant les représentations graphiques de la conductibilité moléculaire on remarqua déjà, qu'on doit distinguer deux groupes dans les six acides dinitrobenzoïques; un groupe de deux isomères, dans lesquels aucun groupe NO_2 n'est placé immédiatement à côté de COOH, et dont la constante de dissociation est la plus petite, et un groupe de quatre acides benzoïques orthosubstitués, qui sont beaucoup plus dissociés. Ce phénomène, la formation de deux groupes, était aussi clairement visible dans les constantes d'éthérification. Ici aussi les acides benzoïques non substitués sur les places ortho se distinguent des autres par la valeur très différente des constantes d'éthérification, mais ces dernières sont précisément les plus grandes pour ces acides, dont la constante de dissociation est la plus petite.

L'aperçu suivant nous en rend compte.

Acides dinitrobenzoïques.	Constante de diss. à 40°.	constante d'éthérif à 40°.
3.4.	0.171	0.033
3.5.	0.177	0.028
2.3.	1.38	0.0025
2.5.	2.16	0.0027
2.4.	3.20	0.0017
2.6.	7.6	$<$ 0.0001

Il en ressort clairement, que les deux isomères qui sont — en solution aqueuse et probablement aussi dans de l'alcool aqueux — moins dissociés que les quatre autres, possèdent de beaucoup la plus grande vitesse d'éthérification.

J'ai recherché dans la littérature si ce phénomène se trouve aussi chez d'autres acides isomères substitués. Le choix n'est pas grand, mais les recherches quantitatives de Goldschmidt [1]) sur les acides mono-substitués rendent pour-

[1]) Ber. 28, p. 3218.

tant, dans quelques cas, une telle comparaison possible.

Dans le tableau suivant les constantes d'éthérification trouvées par Goldschmidt sont placées à côté des constantes de dissociation de Ostwald.

Acides.	Const. de diss. à 25°.	Const. d'éthérif. à 14.5°.
Acide benzoïque	0.006	0.0128
„ o. nitrobenzoïque	0.616	0.0028
„ m. „ „	0.034	0 0296
„ p. „ „	0.040	0.0261
„ o. bromo „	0.145	0.0203
„ m. „ „	0.014	0.0553
„ p. „ „	—	0.0450
„ o. toluique	0.012	0.0111
„ m. „	0.005	0.0470
„ p. „	0.005	0.0241
„ salicylique	0.102	0.0021

Ici encore les isomères les plus dissociés, les dérivés ortho, ont toujours une vitesse d'éthérification moindre que les autres isomères. Si nous comparons encore de même les constantes d'éthérification de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique, trouvées par Goldschmidt, avec les constantes de dissociation, nous pouvons dire en général des acides examinés, que l'éthérification avec l'alcool et l'acide chlorhydrique a lieu rapidement avec ces acides dont la constante de dissociation est petite. D'un examen des acides gras substitués, et de l'action sur eux de l'acide chlorhydrique alcoolique, Sudborough a cru devoir tirer la conclusion qu'un rapport défini entre le degré de dissociation et la vitesse d'éthérification ne semble pas exister, et que cette dernière dépend seulement ou essentiellement des groupes substitués. Il me semble cependant que cette conclusion n'est pas tout à fait exacte et que, quand nous examinons le tableau suivant de Sudborough, un certain rapport dans le sens désigné plus haut entre les constantes de dissociation et d'éthérification ne peut pas être méconnu.

Acides	Const. de diss. à 25°	Const. d'éthérif. à 14.5°.
Acide acétique	0.0018	3.66
„ propionique	0.0013	3.05
„ chloro-acétique	0.155	2.43
„ bromo- „	0.138	1.99
„ iodo- „	0.075	1.71
„ isobutyrique	0.0014	1.02
„ dichloro-acétique	5 1	0.064
„ tri „ „	121.—	0.037
„ αα dibromopropionique	3.3	0.024
„ triméthylacétique	0.0010	0.091

Il suit de ces données que quand la constante de dissociation est située entre environ 0.1 et 0.001, la constante d'éthérification est plus grande que l'unité (à l'exception seulement de l'acide triméthylacétique), tandis que pour les autres acides, dont la constante de dissociation est plus grande que l'unité, la vitesse d'éthérification est très petite et située entre 0.02 et 0.07.

Aussi pour l'acide chlorhydrique fortement dissocié la vitesse d'éthérification est minime suivant les observations décrites dans le chapitre précédent.

De cet exposé on peut conclure avec une assez grande certitude, quoiqu'un examen minutieux dans cette direction reste certainement désirable, que la vitesse d'éthérification, mesurée en solution chlorhydrique alcoolique, est en général plus petite pour les acides organiques forts, et plus grande pour les acides faibles. Comme cependant la nature des groupes substitués a aussi une certaine influence, la propriété citée se montre le mieux dans un groupe d'isomères.

Il est difficile d'expliquer ce fait, vu l'incertitude dans laquelle nous nous trouvons encore concernant le mécanisme de l'éthérification. On pourrait admettre, qu'en employant la méthode catalytique les acides les moins dissociés s'éthérifient le plus rapidement, parce que les molécules non dissociées seules peuvent prendre part à la réaction.

Des recherches ultérieures devront nous apprendre, jusqu'à quel point cette supposition correspond avec les faits.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Nitration du 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Dans un mémoire précédent [1]) j'ai communiqué que le 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène fournit par l'action de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique un trinitrodiméthoxybenzène, pt. d. f. 193°, dont la constitution n'avait pas encore été fixée. J'ai maintenant réussi à fixer cette constitution, qui est comme on le verra de suite: $C_6H(OCH_3)_2(AzO_2)_3$ 1.3.4.5.6. La préparation de ce corps s'effectue comme il suit.

On dissout deux grammes du 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène, préparé suivant VERMEULEN [2]), par petites portions, dans un mélange de 10 c. c. d'acide nitrique et 10 c. c. d'acide sulfurique, tout en refroidissant de temps en temps. Il se dépose bientôt des cristaux qui sont essorés sur de la laine de verre après une demi-heure de repos; ensuite ils sont lavés avec de l'eau et recristallisés dans de l'alcool éthylique. On obtient alors des cristaux incolores, pt. d. f. 193°.

---

[1]) Ce Rec. **27**, 39.

[2]) Ce Rec. **25**, 27.

Le mélange des acides qui a déposé les cristaux est versé dans de l'eau; il se forme un précipité floconneux qui fournit, après recristallisation dans de l'alcool, de même des cristaux du 4-5-6-trinitro-1-3-diméthoxybenzène, pt. d. f. 193°, et ensuite encore une très petite quantité d'un corps fondant à 110° environ [1]).

Pendant la nitration il faut éviter toute élévation de la température. En chauffant au bain-marie pendant la nitration, le produit de la réaction est détruit, principalement avec formation de bulles de gaz (CO_2).

Pour fixer la constitution du trinitrodiméthoxybenzène, pt. d. f. 193°, cette combinaison fut dissoute dans de l'alcool éthylique et traitée, dans un bain-marie, avec la quantité calculée (2 mol.) d'ammoniaque alcoolique en tube scellé. La solution se teint en jaune et après le refroidissement il se dépose des cristaux jaunes, pt. d. f. 223°, du 4-6-dinitro-5 amino-1-3-diméthoxybenzène. La formation de nitrite fut aussi constatée.

Analyse: 0.1162 gr. ont donné 17.8 c. c. d'Az à 19° et 765 m.m.
Trouvé: Az 17.7; calculé pour $C_8H_9O_6Az_3$: 17.4.

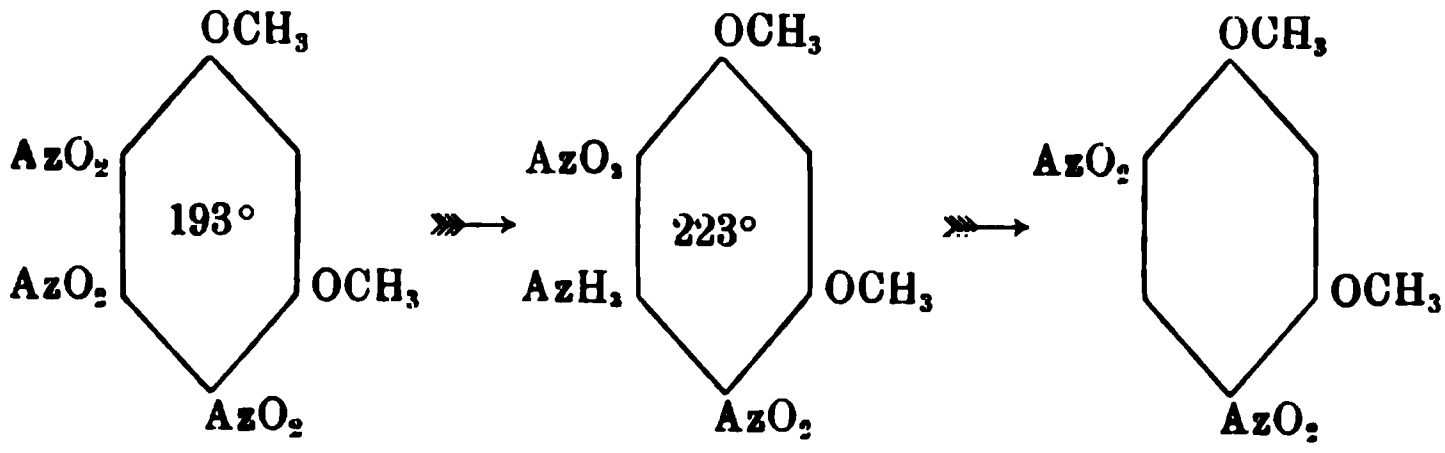
De ce corps le groupe AzH_2 fut éliminé par diazotation et échauffement avec de l'alcool éthylique [2]). Par ces opérations le 4-6-dinitro-1-3-diméthoxybenzène, pt. d. f. 155°, fut obtenu, qui fut transformé par chauffage avec de l'acide chlorhydrique pendant six heures à 105° en 4-6-dinitrorésorcine, pt. d. f. 210°.

---

[1]) J'ai tâché d'obtenir une plus grande quantité de ce dernier corps en recueillant les eaux-mères de plusieurs nitrations, faites comme il a été indiqué ci-dessus. Cependant je n'ai pu obtenir qu'une quantité insignifiante de cristaux qui fondent à 110° environ, et qui sont probablement le 2-4-5-trinitro-1-3-diméthoxybenzène [comparez la nitration du 5-nitro-m-xylène, qui fournit principalement le 4-5-6-trinitro-m-xylène et une quantité inférieure de 2-4-5-trinitro-m-xylène; ce Rec. 25, 165].

[2]) Cf. Ce Rec. 27, 50.

On a donc:



La méthylamine réagit avec une égale facilité avec le 4-5-6-trinitro-1-3-diméthoxybenzène en solution alcoolique. On n'a qu'à chauffer ces deux corps (1 mol. sur 2 mol. de méthylamine) en solution alcoolique pendant un quart d'heure, pour obtenir après le refroidissement de beaux cristaux jaunes, pt. d. f. 191°, du 4-6-dinitro-5-méthylamino-1-3-diméthoxybenzène.

Analyse: 0.125 gr. ont donné 18 c. c. d'Az à 18° et 767 m.m.
Trouvé: Az. 16.4; calculé ponr $C_9H_{11}O_6Az_3$: 16.4.

En nitrant ce corps avec de l'acide nitrique de 1.52, ou avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, et en versant ensuite la solution dans l'eau, il se dépose une masse visqueuse qui se solidifie après quelque temps et fournit par recristallisation dans de l'alcool des cristaux incolores, pt. d. f. 176°, du 4-6-dinitro-5-méthylnitramino-1-3-diméthoxybenzène.

Analyse: 0.0894 gr. ont donné 14.8 c. c. d'Az à 16° et 752 m.m.
Trouvé: Az 20.2; calculé pour $C_9H_9O_{10}Az_5$: 20.2.

En chauffant le 4-5-6-trinitro-1-3-diméthoxybenzène (1 mol.) avec de l'aniline (2 mol.) en solution alcoolique pendant deux heures au bain-marie, il se dépose après le refroidissement des cristaux jaunes, qui fondent à 190° après recristallisation dans de l'alcool éthylique, et qui sont le 4-6-dinitro-5-anilido-1-3-diméthoxybenzène.

Analyse: 0.1282 gr. ont donné 15.1 c. c. d'Az à 16° et 751 m.m.
Trouvé: Az 13.6; calculé pour $C_{14}H_{13}O_6Az_3$: 13.1.

Par l'action du méthylate de sodium en solution méthyl alcoolique le groupe nitro 5 du 4-5-6-trinitro-1-3-diméthoxy-benzène a ensuite été remplacé par OCH_3; l'éther triméthylique de la dinitro-phloroglucine, pt. d. f. 165°, fut obtenu. Ce corps a été préparé déjà par l'action du méthylate de sodium sur le 1-3-5-tribromo-2-4-dinitrobenzène et sur le 2-3-5-6-tétranitranisol [1]).

Enfin pour remplacer le groupe AzO_2 5 par OH on fait bouillir le 4-5-6-trinitro-1-3-diméthoxy-benzène pendant trois heures avec une solution aqueuse de carbonate de soude. La solution se teint en jaune. Après le chauffage on filtre pour éliminer le produit inaltéré et l'on acidule le filtratum avec de l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité qui fournit après recristallisation dans de l'alcool des cristaux jaunes, pt. d. f. 190°, du 4-6-dinitro-5-oxy-1-3-diméthoxybenzène.

Analyse: 0.124 gr. ont donné 12.6 c. c. d'Az à 16° et 763 m.m.
Trouvé: Az 11.9; calculé pour $C_8H_8O_7Az_2$: 11.5,

Ce corps est transformé par l'action d'un mélange des acides nitrique et sulfurique dans l'éther diméthylique de la trinitrophloroglucine, pt. d. f. 77° [2]).

En traitant le 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène avec de l'acide nitrique du p. s. 1.45, un groupe nitro est seulement introduit. On dissout un gramme de 5-nitro-1-3-diméthoxy-benzène par petites portions dans 6 c. c. d'acide nitrique de 1.45, tout en refroidissant. Il se dépose bientôt un précipité cristallin, et après une demi-heure de repos on verse le tout dans l'eau et recristallise le précipité dans

---

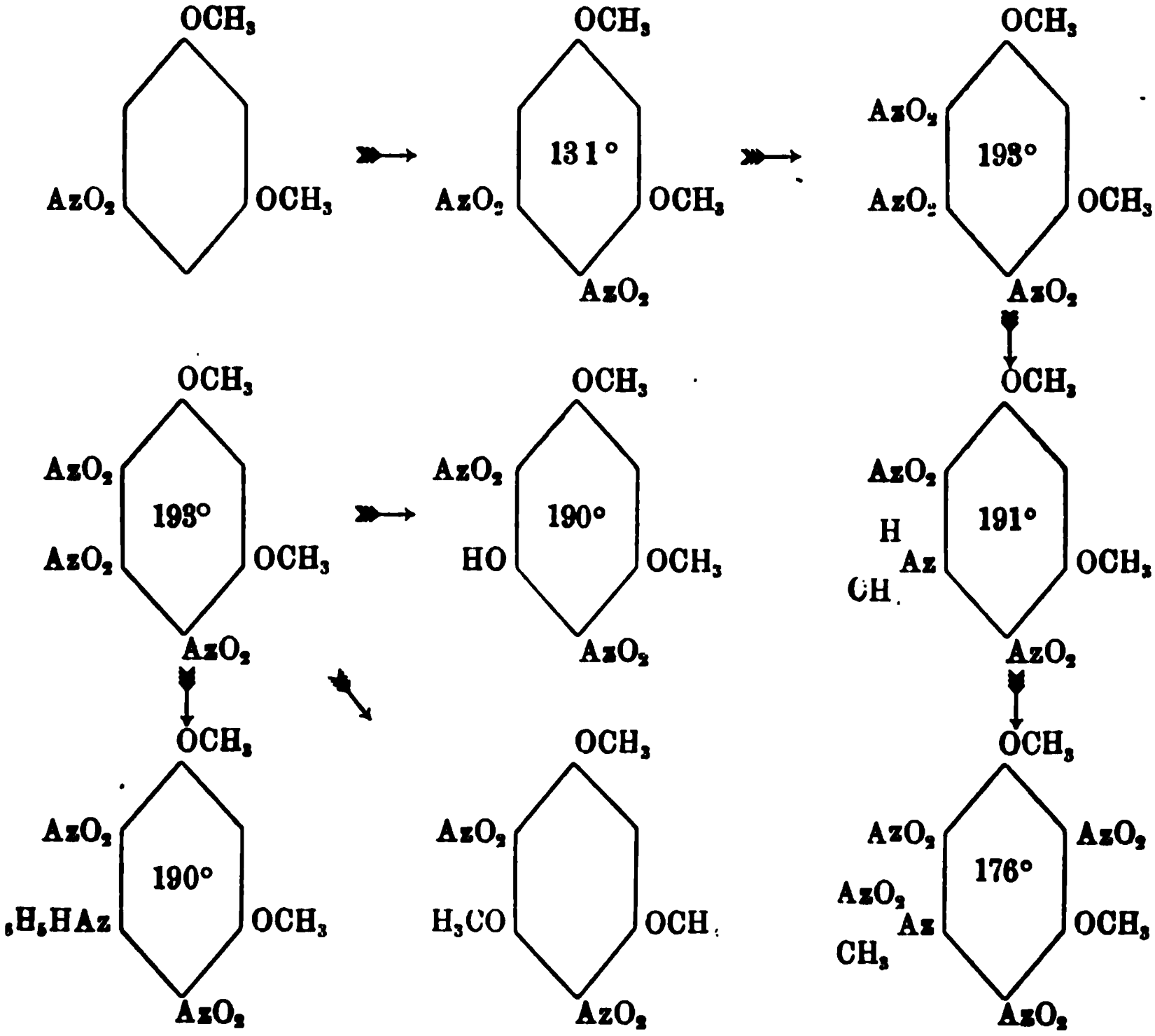
[1]) Ce Rec. 23, 116.
[2]) Ce Rec. 21, 263.

de l'alcool éthylique. On obtient alors des cristaux incolores, pt. d. f. 131°, qui se teignent en brun par exposition à la lumière du soleil. Ce corps est le 4-5-dinitro-1-3-diméthoxybenzène.

Analyse: 0.150 gr. ont donné 16.2 c. c. d'Az à 20° et 763 m.m.
Trouvé: Az 12.4; calculé pour $C_8H_8O_6Az_2$: 12.3.

Pour fixer la constitution de cette combinaison elle fut traitée avec un mélange d'acide nitrique de 1.52 et d'acide sulfurique; alors le 4-5-6-trinitro-1-3-diméthoxybenzène, pt. d. f. 193°, fut obtenu; ce qui prouve que par l'action de l'acide nitrique de 1.45 le groupe AzO_2 a été introduit à la place 4 et non pas en position 2.

Les réactions décrites peuvent être représentées par le schéma suivant:



Résumé. Le 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène fournit par l'action de l'acide nitrique du p. s. 1.45 le 4-5-dinitro-1-3-diméthoxybenzène, pt. d. f. 131°; par nitration avec de l'acide nitrique du p. s. 1.52 et de l'acide sulfurique le 4-5-6-trinitro-1-3-diméthoxybenzène, pt. d. f. 193°, prend naissance.

Ce dernier corps contient un groupe nitro mobile en position 5, qui a été remplacé par d'autres groupes.

Amsterdam, Janvier 1908.

La présence de la diméthylinosite inactive dans le latex de Melaboeai [1]) de Sumatra,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

J'ai reçu le latex dans différents états: non dilué, dilué avec son volume d'eau, dilué avec du formol et dilué avec de l'ammoniaque. Ce dernier échantillon n'était pas coagulé à son arrivée et ne l'était pas encore après une année; les autres étaient déjà totalement coagulés.

L'échantillon contenant de l'ammoniaque se coagule tout de suite après l'addition d'acide acétique, d'alcool ou d'acétone. L'acide chlorhydrique ne le coagule pas immédiatement; après 24 heures la coagulation était partielle.

Pour séparer la diméthylinosite inactive, les échantillons coagulés sont pressés et le jus est évaporé au bain marie. Le résidu est dissous dans de l'eau et la solution est évaporée. Ensuite les cristaux qui se sont formés sont dissous dans de l'alcool de 96 % bouillant Après filtration et refroidissement il se dépose de minces aiguilles. Elles sont dissoutes dans l'eau et la solution est évaporée sur de l'acide sulfurique. Les cristaux formés sont filtrés et séchés entre du papier buvard. Le filtratum donna quelques grands

---

[1]) Selon M. VALETON le Melaboeai appartient au genre Dyera (Apocynaceae). Il n'était pas possible de déterminer l'espèce, parce qu'on n'a pas obtenu de fleurs.

cristaux rectangulaires. Le corps est hygroscopique. Il est séché sur de l'acide sulfurique. Il ne possède pas de pouvoir de rotation. Son point de fnsion est de 206°.

0.2230 gr. donnèrent 0.3740 gr. de CO_2 et 0.1605 gr. de H_2O.
0.1865 gr. „ 0.3160 gr. de CO_2 et 0.1350 gr. de H_2O.
Trouvé: C 45.74, 46.24; H 8.—, 8.04.
Calculé pour $C_8H_{16}O_6$: C 46.16; H 7.69.

Le nombre des groupements CH_3, transformés en CH_3I par l'acide iodhydrique, fut déterminé selon la méthode de Zeisel.

0.2705 gr. donnèrent 0.5840 gr. de AgI.
Trouvé: CH_3 13.79.
Calculé pour $C_6H_{10}O_6(CH_3)_2$: 14.44.

Le corps est soluble dans l'acide acétique et l'acétate d'éthyle, insoluble dans le benzène, le chloroforme et l'acétone.

La solution, obtenue par l'action de l'acide iodhydrique sur le composé, fut évaporée dans un bain de glycérine. La masse fut dissoute dans un peu d'eau bouillante et à la solution refroidie on ajouta de l'acide acétique. Les cristaux obtenus furent filtrés et dissous dans une petite quantité d'eau. La solution, décolorée par du noir animal, fut évaporée à un petit volume. Par l'addition d'alcool des aiguilles se déposèrent. Après séchage le corps fondit à 222°. Il ne possédait pas de pouvoir de rotation. L'inosite inactive fond à 225°.

Par l'action d'anhydride acétique et d'un peu d'acétate de sodium le corps est transformé en hexacétate. Son point de fusion fut trouvé à 217°, tandis que l'hexacétate de l'inosite inactive fond de 211 à 212°. Le corps n'est pas soluble dans l'eau.

0.5495 Gr., chauffés avec de la potasse caustique $^1/_{10}$ n., en ont neutralisé 77.— c c. Calculé pour $C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$: 76.3 c.c.

Le tétracétate de diméthylinosite, obtenu d'une manière analogue, fondit à 195°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans le benzène et le chloroforme.

0.3530 Gr., chauffés avec de la potasse caustique $^1/_{10}$ n., en ont neutralisé 36.9 c.c. Calculé pour $C_6H_6(C_2H_3O)_4CH_3O)_2$: 37.5 c.c.

Il résulte de ces déterminations que le corps est la diméthylinosite inactive.

Girard [1]) a obtenu aussi une diméthylinosite inactive, qu'il a nommée dambonite; il l'a préparée du caoutchouc des lianes de Gabone. Voici les constantes de dambonite, mentionnées par lui, comparées à celles du corps obtenu du latex de Melaboeai.

	Dambonite.	diméthylinosite inactive de Melaboeai.
formule	$C_6H_{10}O_6(CH_3)_2 + 3\,H_2O$	$C_6H_{10}O_6(CH_3)_2$
point de fusion	195°	206°
tétracétate	$C_6H_6(C_2H_3O_2)_4(CH_3O)_2$	$C_6H_6(C_2H_3O_2)_4(CH_3O)_2$
point de fusion	193°	195°.

Il me paraît que ces deux corps sont identiques, et qu'il s'est glissé une faute dans la formule de la dambonite. Je n'ai pu constater d'eau de cristallisation. Les grands cristaux qui se déposèrent de l'eau-mère et qui ont été mentionnés ci-dessus, ne possédaient pas non plus d'eau de cristallisation.

Buitenzorg, Oct. '07.

---

[1]) Beilstein I, p. 1052.

Etudes sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

(*Onzième mémoire*).

Nitration des acides ortho- et isophtaliques,

PAR *M.* J. HUISINGA.

Le dosage des quantités relatives des isomères, qui se forment en nitrant l'acide benzoïque sous diverses circonstances, a été exécuté par M. HOLLEMAN [1]). La nitration des acides phtaliques ortho et iso peut contribuer de nouveau à la connaissance de l'influence que deux groupes exercent simultanément sur un troisième groupe qui entre dans le noyau benzénique. Pour atteindre le but proposé il fallait nitrer quantitativement les acides phtaliques, et comparer les quantités relatives des isomères, qui se forment, avec celles des produits de la nitration de l'acide benzoïque.

---

[1]) Ce Rec. 18, 267. Après lui M. B. R. DE BRUIJN a encore déterminé la quantité relative des isomères en nitrant l'acide benzoïque en présence d'un excès d'acide sulfurique concentré. Il a dissout 10 gr. d'acide benzoïque dans 33 c.M.^{3} d'acide sulfurique concentré; la température fut maintenue à + 30°, tandis qu'il introduisait très lentement 4 c.M.^{3} d'acide nitrique de 97.6 %, de sorte que la température ne s'éleva pas.

Il a trouvé alors:

19.6 % d'ortho, 75.5 % de méta, 4.9 % de para, tandis que la nitration avec de l'acide nitrique seul, à cette même température, a donné:

22.3 % d'ortho, 76.5 % de méta, 1.2 % de para. La quantité de l'isomère para s'est donc augmentée au dépens de celle de l'isomère ortho.

Au début de cette recherche, les deux dérivés nitrés de l'acide phtalique étaient plus spécialement connus par les expériences de M. Miller (A. 208, 223). Quant aux dérivés nitrés de l'acide isophtalique, l'acide nitro-isophtalique symétrique, produit principal de la nitration de l'acide isophtalique, était aussi parfaitement connu. Des deux autres, que la théorie fait entrevoir, un seulement était connu, sans toutefois qu'on connût bien ses propriétés. Pour atteindre le but que je m'étais proposé, il fallait donc d'abord préparer ces deux autres isomères et étudier leurs propriétés, afin de pouvoir les retrouver dans le produit brut de la nitration de l'acide isophtalique.

PRÉPARATION DES ACIDES NITROPHTALIQUES.

I. ACIDES NITRO-ORTHOPHTALIQUES α ET β.

Pour la préparation de ces acides j'ai suivi la méthode décrite par M. Miller; je les ai donc obtenus par l'action d'acide nitrique-sulfurique sur l'acide phtalique. Quoique l'acide nitrophtalique β ne soit pas si facile à obtenir à l'état pur par cette voie que par l'oxydation de la nitro-orthophtalide, je l'ai choisie parce que la phtalide elle-même est moins accessible que l'acide phtalique.

A 100 gr. d'acide phtalique on ajouta un mélange de 150 gr. d'acide nitrique, p. sp. 1.5, et de 150 gr. d'acide sulfurique de 100 %, et l'on chauffa doucement. Le mélange se dissolvait rapidement et après un court laps de temps une réaction eut lieu, qui dégagea un grande quantité de vapeurs rutilantes. Après quelques minutes ce dégagement gazeux se modéra, après quoi je continuai l'opération sur le bain-marie encore pendant une couple d'heures. Une partie du produit de la nitration se déposa. Après avoir abandonné le mélange nitré encore 12 heures à lui même, les acides nitrophtaliques furent précipités par addition à la solution

du même volume d'eau, et la masse cristalline obtenue fut débarrassée de l'acide par filtration à la trompe.

Le mélange des acides, coloré en jaune par de l'acide picrique et probablement par d'autres produits d'oxydation, pesait 110 gr. Je ne me suis pas servi de l'extraction à l'éther, vu qu'il me semblait en traitant ainsi une petite portion, qu'il n'y avait pas de résidu. On peut cependant bien employer la grande différence de solubilité des acides nitrophtaliques α et β dans l'éther pour séparer rapidement l'acide nitrophtalique α du reste du mélange. Ce dernier acide se dissout fort difficilement à la température ordinaire; les premières extractions contiennent donc principalement l'acide nitrophtalique β avec tous les produits accessoires jaunes. Cependant, l'acide nitrophtalique α se purifie aussi facilement par la cristallisation dans une solution aqueuse. Par l'évaporation de cette solution jusqu'à ce qu'un commencement de cristallisation se montrât, par la filtration, le refroidissement et la répétition de cette opération, 57 gr. d'acide nitrophalique α à l'état plus ou moins pur furent séparés. J'avais pour me guider un excellent aide, le microscope, avec lequel je pouvais constater si de petites quantités de la combinaison isomère étaient encore présentes dans la cristallisation. Car, tandis que l'acide nitrophtalique β forme des groupes cristallins concentriques, l'acide α se dépose en beaux cristaux isolés. L'acide nitro-orthophtalique α ainsi obtenu fut purifié par plusieurs recristallisations dans l'eau chaude; son point de fusion fut trouvé à 220°. La fusion s'effectua ici par la méthode indiquée par M. Miller, c'est à dire dans des tubes capillaires scellés.

La liqueur-mère, qui était colorée d'un jaune intensif, fut évaporée et bien séchée; le résidu fut dissout dans la double quantité d'alcool et éthérifié sur le bain-marie par l'action de quelques pourcents de gaz chlorhydrique sec; le mélange résultant des éthers nitrophtaliques β neutre et acide et d'acide picrique fut précipité par l'addition d'eau, et les parties acides composantes furent éloignées

par une solution de soude. Pour la purification de l'éther β neutre cité plus haut je pus employer avec avantage, au lieu de la recristallisation dans l'alcool, la distillation sous pression réduite.

Par cette opération le point de fusion fut aussitôt élevé jusqu'à 30°. Il se fixa ensuite, par des recristallisations dans l'alcool, à 34°. J'exécutai la saponification de l'éther en ajoutant par petites portions à la solution alcoolique chauffée la quantité calculée de potasse caustique. Le sel de potasse blanc se sépara immédiatement et fut lavé avec de l'alcool, dans lequel il est difficilement soluble; il fut ensuite dissous dans de l'eau. L'acide nitrophtalique β fut alors mis en liberté de son sel de potasse par de l'acide chlorhydrique dilué, extrait avec de l'éther et, après la distillation de l'éther, recristallisé. Vu que la solution aqueuse, à l'évaporation du dissolvant, devient une masse visqueuse, dont l'acide nitro-orthophtalique β se sépare fort lentement, et que l'alcool et l'éther ne sont pas recommandables non plus par suite de l'efflorescence de l'acide contre la paroi de la capsule de cristallisation, j'ai cherché un autre dissolvant plus pratique; je l'ai trouvé dans l'acide acétique glacial, dont l'acide nitré se sépare en petits cristaux, colorés tant soit peu en jaune.

L'acide pur fond à 164°—166°; à 157° on peut toutefois déjà constater une contraction de la matière, et après résolidification elle fond à 157°.

II. ACIDES NITRO-ISOPHTALIQUES.

A. *Acide nitro-isophtalique symétrique.*

Pour la préparation de cet acide on partit de l'acide isophtalique, qui par la nitration donne presque entièrement cet acide. Afin de pouvoir contrôler, si par cette réaction se forme seulement de l'acide symétrique, je devais prendre

comme point de départ de l'acide isophtalique absolument pur.

Je l'ai préparé ainsi.

Le m. xylène pur du commerce fut bouilli en quantité de 100 gr., dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec la quantité calculée d'une solution alcaline de permanganate de potasse. Au bout de 24 heures environ le permanganate était entièrement décoloré; la solution du sel de potasse formé fut alors séparée par filtration du peroxyde de manganèse déposé.

Par l'addition d'acide chlorhydrique, l'acide isophtalique se sépara en fines aiguilles, dont la quantité s'élevait à environ 45% du poids du m. xylène employé. Le produit ainsi obtenu n'est pas encore pur, mais contient de l'acide téréphtalique, le m.-xylène du commerce n'étant pas tout à fait exempt de p. xylène. Pour la séparation complète des acides isophtalique et téréphtalique je les convertis en sels de baryte [1]). Le sel de baryte de l'acide isophtalique est facilement soluble dans l'eau, par contre celui de l'acide téréphtalique l'est difficilement. Une fois séparé ce dernier entre seulement en dissolution après un chauffage prolongé avec beaucoup d'eau. On versa de l'eau sur l'acide isophtalique obtenu et on le neutralisa sous échauffement avec du carbonate de barium. Ensuite l'excès de carbonate de barium et le téréphtalate de baryte non dissous furent filtrés; le résidu fut lavé avec de l'eau chaude et le filtratum partiellement évaporé; dans cette opération le sel de baryte de l'acide téréphtalique se déposa en grande partie comme une masse amorphe sur les parois de la capsule. Après filtration le liquide fut évaporé de nouveau jusqu'à ce qu'il fût presque à sec, et la masse obtenue fut digérée avec peu d'eau doucement chauffée. Il restait encore une minime quantité de sel téréphtalique indissoute.

---

[1]) Voir Storrs et Fittig. A. **153**, 269.

Ces opérations furent répétées encore une fois; l'isophtalate de barium fut obtenu ensuite parfaitement pur par recristallisation. L'acide isophtalique mis en liberté par de l'acide chlorhydrique fut encore recristallisé dans de l'alcool et fondait à environ 330°.

La nitration fut exécutée avec la quantité quintuple d'acide nitrique fumant. L'acide isophtalique s'y dissout rapidement, sans se nitrer directement cependant. Afin qu'une nitration ait lieu, on doit chauffer environ dix heures sur le bain marie pour une quantité de 10 grammes. Une nitration complète a eu lieu, quand un échantillon du liquide, versé dans l'eau, ne donne plus de précipité. Quand on veut cependant avoir la certitude complète, que tout est nitré, il est nécessaire, ou bien de titrer le mélange séché, ou bien d'examiner microscopiquement le précipité qui apparaît toujours après quelque temps en versant la solution dans de l'eau. La différence entre l'acide isophtalique qui se dépose en aiguilles très fines, et l'acide nitro-isophtalique qui forme de minces lamelles oblongues, est très caractéristique.

La réaction a lieu sous la formation de petites quantités de peroxyde d'azote. Après que la fin de l'action de l'acide nitrique eût été constatée par un des procédés indiqués plus haut, le liquide fut évaporé et le résidu dissout dans un peu d'eau chaude. Par refroidissement l'acide nitro-isophtalique symétrique se sépara en jolies lamelles brillantes, tandis que la liqueur-mère qui était fortement colorée en jaune contenait, outre une petite quantité de ce même acide, un résidu qui se distinguait par une plus grande solubilité dans l'eau. Le produit principal fut purifié par cristallisation dans l'eau et fondait à 255°—256°. Je l'ai aussi purifié en le convertissant en sel de calcium, combinaison se colorant en rouge à la lumière, et difficilement soluble dans l'eau. Comme point de fusion de l'acide, isolé de nouveau de ce sel, je constatai encore 255°—256°. L'acide nitro-isophtalique se cristallise, comme nous l'avons

déjà dit, en jolies lamelles fines. Celles-ci se dissolvent fort difficilement dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude ainsi que dans l'alcool et l'éther; elles se séparent de la solution aqueuse avec une molécule d'eau de cristallisation. Je trouvai cette teneur en eau de cristallisation en la déterminant très peu de temps après que l'acide se fut séparé de la solution aqueuse. Une partie fut immédiatement titrée, après une pression réitérée entre du papier à filtrer, avec une lessive de potasse 0.0489 N. Pour 130 mgr. d'acide il fallut 23.24 c.c. de lessive, correspondant à $23.24 \times 0.0489 \times \frac{229}{2}$, c'est à dire à 130.1 mgr. d'acide avec 1 mol. d'eau, tandis que $23.26 \times 0.0489 \times \frac{238}{2} =$ 135.2 mgr. correspondraient à une teneur d'eau d'une mol. et demie. Une autre portion, qui avait été conservée une nuit entre du papier à filtrer, fut chauffée jusqu'à 110° et donna le résultat suivant:

pesé: 1.9738 gr. d'acide;
perte d'eau: 0.1607 gr. c'est à dire 8.14%;
calculé pour 1 mol. d'eau 7.86%.

Selon M. Beyer [1]) cet acide se cristallise avec une mol. et demie d'eau.

Dans le chapitre suivant je ferai part de mes déterminations de la solubilité dans l'eau.

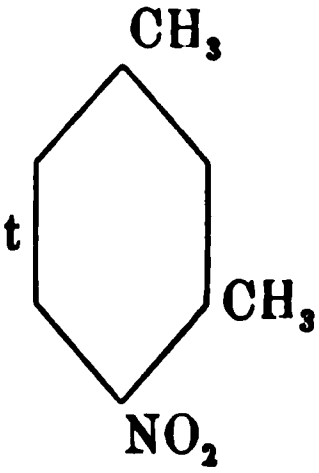
L'identification de la partie la plus soluble dans l'eau du produit brut de la nitration donna bien des difficultés; en fin de compte, par des recristallisations réitérées et l'examen microscopique des cristallisations, je suis arrivé à la conclusion, que c'était l'acide mono-nitro-isophtalique asymétrique. Les produits jaunâtres, cités plus haut, quoique présents en fort petites quantités, exercèrent une influence sur la cristallisation et rendirent la recherche

---

[1]) J. pr. (2) 22,352; 25,470.

beaucoup plus difficile. Après la description des autres acides nitro-isophtaliques, je prouverai que le produit accessoire est en effet l'acide nommé.

B. *Acide nitro-isophtalique asymétrique.*

J'ai préparé cet acide en soumettant à l'oxydation le nitro. m. xylène correspondant  . Ce nitro-xylène

se forme par l'action de l'acide nitrique sur le m. xylène. La préparation a été décrite par M. HARMSEN [1]); ce savant porta très lentement le m. xylène dans la triple quantité refroidie d'acide nitrique fumant; il soumit ensuite le produit à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, après l'avoir lavé avec de l'eau et avec une lessive diluée, et il termina la purification par une distillation dans un courant d'acide carbonique. Il obtint le nitro. m. xylène à l'état d'une substance liquide jaune, bouilllant à 238°.

Selon BEILSTEIN et KREUSSLER [2]) il n'est pas nécessaire après la distillation à la vapeur d'eau de se servir d'un courant d'acide carbonique dans la seconde distillation, les combinaisons qui contiennent plusieurs groupes nitro et qui sont explosives, ne distillant pas avec la vapeur d'eau.

J'ai nitré à différentes températures; je constatai que toujours une partie du m. xylène reste inaltérée, tandis que d'autre part des produits de nitration plus élevés se forment. Je travaillai d'abord de la manière suivante. A la triple quantité d'acide nitrique j'ajoutai par un entonnoir à robinet, et tout en agitant continuellement, du m. xylène; ensuite le mélange fut versé dans de l'eau. La température fut main-

---

[1]) B. **13**, 1558.
[2]) A. **144**, 169.

tenue à 30° pendant la nitration; l'acide nitrique employé avait un poids spécifique de 1.52; en versant le liquide dans l'eau le produit nitré se sépara comme une masse solide, dont on ne put obtenir, à la distillation par vapeur, qu'une petite quantité de combinaison mononitrée. Le résultat fut plus satisfaisant à une température de nitration d'environ 0°. De 25 gr. de xylène j'obtins un poids égal de combinaison nitro, qui fut précipitée par de l'eau en forme d'huile brunâtre. En distillant à la vapeur d'eau du xylène inaltéré, qui surnage sur l'eau, passa d'abord. Quand les gouttelettes commencèrent à se déposer au fond du vase, on changea de récipient; 17 gr. de combinaison mononitro furent recueillis. On arrêta la distillation, quand la combinaison dinitro solide commença à se déposer dans le réfrigérant. La nitration à 0° avec de l'acide nitrique du p. s. de 1.48 me donna les meilleurs résultats. J'ajoutai alors le xylène, d'abord très lentement, ensuite plus rapidement, et je versai le mélange nitré immédiatement dans de l'eau. J'obtins de 100 gr. de xylène, après distillation à la vapeur, environ 85 gr. de nitroxylène.

Celui-ci doit encore être soumis à la distillation fractionnée, et possède à l'état pur un point d'ébullition de 238°.

Pour obtenir l'acide nitro-isophtalique on se servit d'une solution alcaline de permanganate de potasse en petit excès; en travaillant en solution acide une oxydation presque complète avec dégagement d'acide carbonique a lieu. Le matras, dans lequel l'oxydation s'effectua, fut placé sur un bain-marie ou sur une petite flamme, de sorte que le point d'ébullition ne fut pas atteint. L'oxydation se fait lentement, ce qui est dû en partie à la non-miscibilité du nitroxylène avec l'eau; en outre le peroxyde de manganèse entraîne une partie du xylène vers le fond et l'abrite contre l'action de l'oxydant.

Pour remédier à ces inconvénients on employa un agitateur. Après la décoloration du permanganate (pour 5 gr. de nitro-xylène cette opération exigea environ 10 heures) on filtra le dioxyde de manganèse, on lava avec de l'eau chaude

et l'on évapora partiellement la solution; ensuite l'acide fut isolé par addition d'acide chlorhydrique, dissous dans de l'éther et après évaporation de celui-ci cristallisé dans l'eau. Pendant l'oxydation il y a des pertes, vu qu'une partie est toujours oxydée plus loin. On obtient de cette façon de 20 gr. de xylène 12 à 13 gr. d'acide.

En titrant je trouvai, que je n'avais pas obtenu uniquement l'acide bibasique désiré, mais un mélange avec un point de fusion peu précis d'un acide mono- et d'un acide bibasique.

En cristallisant dans l'eau, les deux parties composantes furent séparées. La première fraction avait un point de fusion de 207°—210°, la seconde fondait à 235°—244°. La première cristallisation était l'acide monobasique (acide nitrotoluique). De la seconde j'obtins par cristallisation, après une purification sur du noir animal, un acide qui fondait à 245°. Cet acide est assez soluble dans l'eau froide, environ 1 sur 100 parties d'eau à 25°, donc notablement plus que l'acide symétrique; je l'obtins toujours sans eau de cristallisation en petites lamelles assez épaisses. Dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther il est facilement soluble.

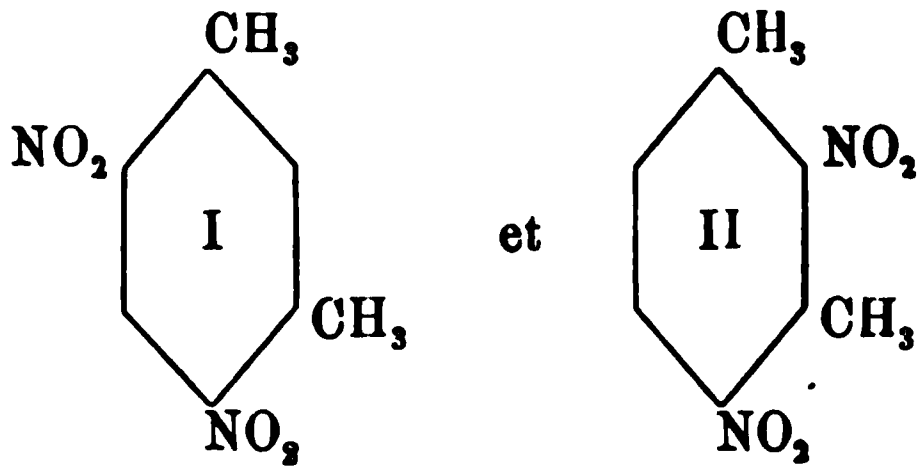
C. *Acide nitro-isophtalique vicinal.*

Le meilleur chemin pour obtenir l'acide 1.2.3-nitro-isophtalique me semblait être l'oxydation du nitro-xylène correspondant. J'ai trouvé que cette méthode en effet était bonne. Toutefois ce nitroxylène vicinal n'est pas facile à préparer, quoiqu'on puisse se servir dans ce but de différentes méthodes. J'en ai employé une mentionnée par M. Grevingk [1]), mais vu le mauvais rendement je n'obtins le xylène vicinal qu'en petite quantité, qui était toutefois suffisante pour obtenir quelques grammes de l'acide vicinal. J'ai préparé de plus grandes quantités de ce dernier en partant du même nitro-m-xylène vicinal, que „la fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse" livre au commerce.

---

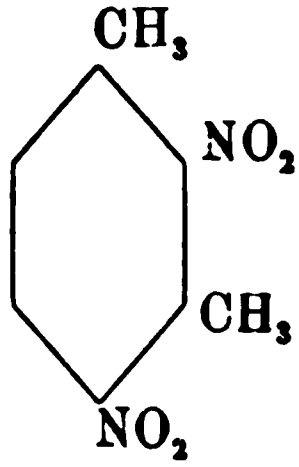
[1]) B. 17, 2422.

M. Grevingk a entre autres remarqué, qu'en transformant le m. xylène en dinitroxylène avec de l'acide nitro-sulfurique, deux combinaisons se forment:

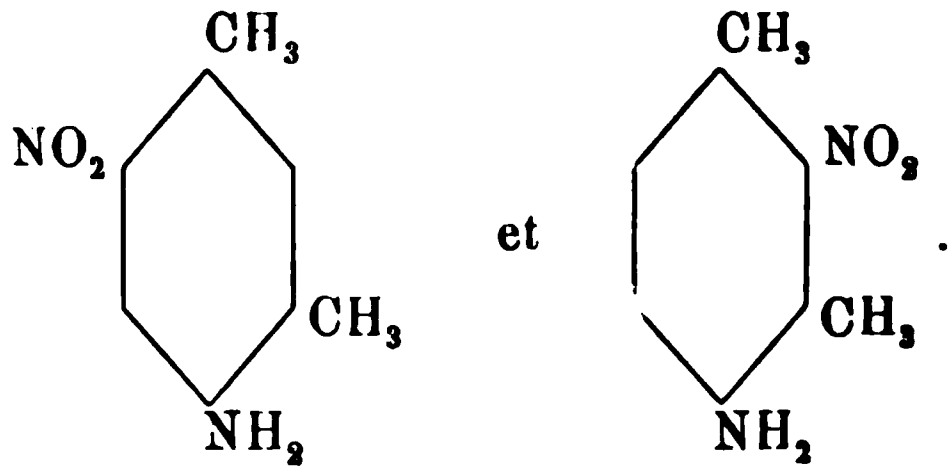


tandis que la nitration avec l'acide nitrique seul ne donnait que la combination symétrique I.

Pour 100 gr. de xylène ce savant emploie 700 gr. d'acide sulfurique à 100% et 300 gr. d'acide nitrique fumant, en refroidissant avec de la glace et du sel marin à 8°. Par ce traitement il ne se formait, selon ses observations, jamais plus de 25% de la combinaison vicinale

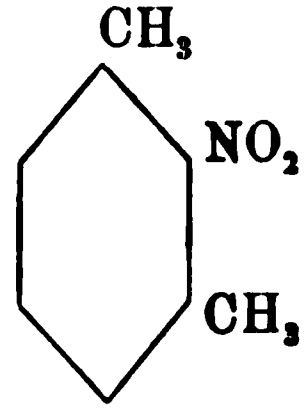


. Par la réduction avec l'hydrogène sulfuré les deux combinaisons dinitrées se transforment en xylidines qui ont la structure suivante:



De cette dernière on peut obtenir le nitroxylène vicinal.
Ces xylidines peuvent être séparées facilement par leur solubilité dans l'éther de pétrole et dans l'eau.

Donc au lieu de séparer les combinaisons dinitrées, ce qui demande beaucoup de travail, et de réduire ensuite l'isomère vicinal, il est plus avantageux de réduire d'abord le mélange et d'isoler ensuite la xylidine vicinale avec un des dissolvants nommés.

M. Grevingk élimina le groupe amido de la xylidine vicinale en introduisant celle-ci dans une solution alcoolique de nitrite d'éthyle, à laquelle on avait ajouté de l'acide sulfurique. La combinaison diazotée, qui se forme, perd à l'échauffement de l'azote et donne le nitro-xylène vicinal 

.

Je nitrai le xylène en faisant tomber goutte à goutte et fort lentement le m. xylène par un entonnoir à robinet, et en refroidissant avec de la glace et du sel marin, dans la quantité décuple d'acide nitrique-sulfurique [7 parties d'acide sulfurique à 100% sur 3 parties d'acide nitrique fumant]. Je nitrai en une fois des portions de 50 gr.; chaque opération me prit environ une heure. Il était nécessaire de travailler à basse température, pour éviter la formation de quantités considérables du dérivé trinitré, qui même à 0° était assez importante.

Le mélange versé dans de l'eau déposa les combinaisons nitrées formées, qui furent digérées avec de l'alcool. Le dérivé trinitré resta indissous. Ensuite le mélange des dinitro-xylènes fut soumis à la réduction, ou bien le dinitro-xylène symétrique, qui est moins soluble que l'isomère vicinal, fut séparé en partie et le reste du mélange employé pour la réduction. Pour la réduction le mélange fut dissous dans l'alcool, quelques cc. d'ammoniaque furent ajoutés et un courant d'hydrogène sulfuré fut dirigé à travers le liquide jusqu'à saturation en chauffant doucement. Le matras, agité de temps en temps, était fermé au moyen

d'un bouchon, par lequel passait le tube pour l'hydrogène sulfuré; l'augmentation de poids fut déterminée. La solution se colora rapidement en rouge sombre et sépara du soufre. Après évaporation d'une partie de l'alcool la solution chauffée fut filtrée du soufre; ensuite on évapora jusqu'à siccité presque complète. Le résidu fut extrait avec de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique pour dissoudre les xylidines, qui furent ainsi séparées du soufre et de la combinaison dinitrée inaltérée.

Les produits de réduction, séparés de la solution acide par addition de carbonate de soude, furent traités avec de la ligroïne. En chauffant avec ce dissolvant la xylidine vicinale, combinaison cristallisant en longues aiguilles jaunes, se dissout, tandis que de son isomère coloré en rouge seulement une très petite quantité entre en dissolution. Par le refroidissement, outre des aiguilles jaunes, de petits cristaux rouges se déposent, qui sont éloignés par triage ou par répétition de l'expérience. Cette méthode pour la préparation de la nitro xylidine vicinale donna un rendement beaucoup plus petit que celui que Grevingk indique; tandis que celui-ci dit avoir obtenu 25 % de la combinaison vicinale, je n'ai pas réussi à obtenir du mélange plus de quelques pourcents du produit vicinal. Des modifications dans les quantités relatives des acides nitrique et sulfurique, ou dans la concentration de l'acide nitrique, ne donnèrent aucune amélioration du résultat.

Elimination du groupe amido de la nitroxylidine vicinale.

J'ai opéré de la manière suivante. A une solution de 9 gr. de nitrite d'amyle dans environ 100 c.c. d'alcool absolu j'ai ajouté 7 gr. d'acide sulfurique, et ensuite une solution alcoolique de 5 gr. de nitroxylidine. Un précipité blanc du sulfate de diazonium correspondant se sépare qui, par un échauffement modéré, entre en dissolution. L'opéra-

tion fut alors poursuivie en faisant bouillir sur un bain-marie.

Le nitroxylène vicinal se forme sous un abondant dégagement d'azote, tandis que la couleur rouge de la solution disparaît. En distillant à la vapeur d'eau j'obtins le nitroxylène nommé en quantité satisfaisante sans la forme d'une huile jaunâtre. Son point d'ébullition est de 221°.

Oxydation du nitro-m.xylène vicinal.

De même que pour le xylène asymétrique l'oxydation eut lieu ici par une solution alcaline de permanganate au bain-marie. La décoloration ne s'effectue que lentement; pour une quantité de 10 gr. de nitro-xylène quelques jours de chauffage sont nécessaires. Pour l'agrandissement de la surface de contact le matras fut muni d'un agitateur. Après que le permanganate eut été décoloré on filtra du peroxyde de manganèse formé. L'acide formé fut obtenu de la solution de son sel de potasse par addition d'acide chlorhydrique; l'acide organique se sépara à cause de sa petite solubilité dans l'eau. Ici aussi, comme dans la préparation de l'acide asymétrique (page 269), un acide monobasique s'était formé en petite partie. Cet acide nitrotoluique est encore moins soluble que l'acide nitro-isophtalique, et peut être facilement séparé par cristallisation. L'acide nitro-isophtalique cristallise en jolies aiguilles brillantes assez solubles dans l'eau chaude, difficilement solubles dans l'eau froide, et fond à 300°. Il ne contient pas d'eau de cristallisation et est facilement soluble dans l'alcool et l'éther, dont il se sépare en petites aiguilles.

Examen plus approfondi des produits accessoires de la nitration de l'acide isophtalique.

Après avoir préparé séparément chacun des trois acides nitro-isophtaliques, je pus soumettre à un examen comparatif le produit qui se forme en petite quantité à côté de l'acide

nitré symétrique dans la nitration de l'acide isophtalique. La plus grande partie de l'acide symétrique fut d'abord séparée du reste du mélange nitré par cristallisation dans l'eau. Ce reste, titré avec une lessive de potasse $^1/_{20}$ normale, semblait n'être pas dépourvu d'acide dinitré. J'ai alors chauffé séparément les trois acides nitro-isophtaliques pendant 12 heures avec de l'acide nitrique p. s. 1.5 sur un bain-marie; après évaporation j'ai examiné s'ils étaient convertis en partie en acide dinitré; le résultat fut, que l'acide symétrique était tout à fait inaltéré, l'acide vicinal était nitré pour environ 10 % et l'acide asymétrique pour 25 %. La présence du dérivé dinitré indique donc celle des deux derniers acides, tandis que la plus grande solubilité daus l'eau rend probable la présence de l'acide asymétrique. Car la solubilité de l'acide asymétrique est environ 6 fois plus grande que celle de l'acide symétrique, tandis que l'acide vicinal est environ aussi soluble que ce dernier. On ne réussit d'abord pas à identifier microscopiquement les cristaux, vu que les produits accessoires jaunes et la combinaison dinitro, toujours présents, rendent la cristallisation difficile et une identification impossible.

En faisant cristalliser le produit accessoire en différentes fractions, j'obtins à la fin quelques cristaux qui avaient une grande analogie avec les petites plaquettes de l'acide asymétrique et qui étaient faciles à distinguer des minces lamelles allongées de l'acide symétrique. Une nitration, faite à 30° avec de l'acide nitrique réel, donna un produit qui n'était que faiblement coloré en jaune, et qui ne contenait pas de combinaison dinitro. De ce produit j'obtins des cristaux qui sans aucun doute étaient de l'acide asymétrique, et qui avaient aussi le point de fusion 245° de cette combinaison. La quantité du produit accessoire comporte toujours seulement quelques pourcents du mélange nitré; je ne pouvais donc disposer que de petites quantités, qui étaient insuffisantes pour déterminer la structure. Les déterminations de la solubilité, qu'on trouve dans le

OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

chapitre suivant, prouvent définitivement que j'avais vraiment entre les mains l'acide asymétrique.

Car, si le produit de la nitration était effectivement un mélange des acides symétrique et asymétrique, alors sa solubilité, en ajoutant une excès de ces acides, devait être la même que celle d'un mélange des deux acides préparés séparément. Or, c'est ce que les expériences ont confirmé. Je crois donc avoir démontré l'inexactitude de l'assertion de CLAUS et WIJNDHAM, qu'un acide seulement prend naissance. Je veux encore remarquer, qu'ils prirent comme critérium un point de fusion de 248°. Mes déterminations des points de fusion de l'acide symétrique m'ont toutefois démontré, que l'acide pur fond à 255°—256°.

TABLEAU DES POINTS DE FUSION ET DES SOLUBILITÉS DES CINQ ACIDES NITROPHTALIQUES ET ISOPHTALIQUES.

J'ai déterminé les solubilités à 25°. Un petit flacon fermé hermétiquement et contenant une quantité arbitraire d'eau avec un excédant d'un des acides, fut placé dans un bain, muni d'un agitateur et porté à la température nommée. On agita pendant 3 à 4 heures. Dans ce temps la saturation était atteinte, ce dont je m'assurai toujours par la répétition des observations. Le flacon fut alors placé verticalement dans le bain, et après que l'acide non dissous se fût déposé, une partie de la solution fut transportée dans une petite bouteille de pesage et pesée.

A cet effet le flacon, dans lequel se trouvait la solution, fut muni d'un bouchon percé deux fois; l'un des trous était traversé par un petit tube de verre débouchant au-dessus du niveau du liquide; par le second passait un tube recourbé deux fois, et muni à sa partie inferieure, qui plongeait jusqu'au fond du liquide, d'un petit tampon d'ouate. En soufflant dans le premier tube la solution fut

pressée à travers le tampon d'ouate, filtrée et recueillie dans la petite fiole de pesage. Celle-ci fut pesée et la solution titrée avec une lessive d'environ $^1/_{20}$ normale.

On connut par là la quantité d'acide qui était présente dans la partie pesée de la solution; par un calcul simple on pouvait en déduire la solubilité en pourcents.

	Point de fusion.	Solubilité en % dans l'eau de 25°.	Moyenne de la colonne précédente.
acide nitro-orthophtalique α.	220°	2.042 2.047 2.048 2.054	2.048
acide nitro-orthophtalique β.	164°—166°		très soluble.
acide nitro-isophtalique symétrique sans eau de cristallisation.	255°—256°		0.220
acide nitro-isophtalique symétrique avec eau de cristallisation [1]).	255°—256°	0.157 0.158 0.157	0.157
acide nitro-isophtalique asymétrique.	245° se colorant légèrement en brun	0.968 [2]) 0.967 0.966 0.967	0.967
acide nitro-isophtalique vicinal.	300° se colorant en brun.	0.216 0.216 0.217	0 216

[1]) Perd son eau de cristallisation à environ 115°.

[2]) La solubilité de cet acide diminue, quand on le laisse plusieurs jours en contact avec de l'eau; probablement il y a formation d'un hydrate.

Nitration quantitative des acides orthophtalique et isophtalique.

Pour les nitrations quantitatives j'ai employé l'acide nitrique réel, avec lequel on peut obtenir, comme différentes expériences de M. Holleman l'ont prouvé, des produits de nitration qui ne contiennent que fort peu d'impuretés. Les expériences furent faites à 30°. Pour juger des résultats obtenus avec les acides phtaliques, une comparaison est nécessaire avec les données concernant la nitration de l'acide benzoïque. Or les déterminations avec ce dernier acide ont été faites à 0° et + 30°; je devais donc employer une de ces deux températures. La marche des réactions déjà fort lente à 30°, et qui certainement se ralentirait encore à 0°, m'a décidé à travailler seulement à la première température. Les mélanges obtenus furent analysés selon la „méthode des solubilités", une des trois méthodes pour leur examen, dont M. Holleman s'est servi. Les deux autres, celle des poids spécifiques et celle des points de fusion, ne pouvaient être employées ici; les points de fusion très élevés des acides nitrés s'y opposent, et plus encore la formation d'anhydrides et la décomposition, qui ont lieu chez quelques-uns d'entre eux.

A. *Acide orthophtalique.*

Vu que deux combinaisons nitrées se forment de l'acide orthophtalique, j'avais à analyser un mélange de deux acides. En général la marche de l'examen est la suivante. On détermine d'abord minutieusement la solubilité d'une des parties composantes; ensuite une quantité pesée du mélange avec un excédant de cette partie composante sont

mis en contact avec un poids connu du dissolvant, et digérés avec celui-ci jusqu'à ce que plus rien n'entre en solution. La quantité employée du dissolvant doit être suffisante pour donner la certitude, que l'autre partie composante entre entièrement en solution. Par une détermination de la solubilité on trouve alors combien est entré en solution, tandis que de la solubilité connue de l'une des parties on peut calculer la quantité de celle-ci qui est présente. La différence donne la quantité de la deuxième partie composante qui se trouvait dans le mélange pesé; la composition du mélange en pourcents est trouvée ensuite par le calcul.

Cependant, on ne doit toutefois pas perdre de vue que la solubilité d'une substance peut être modifiée par la présence d'une autre. En général, quand il s'agit de deux acides, une diminution de la solubilité est à prévoir. Il était donc nécessaire, avant de passer à l'examen, de connaître ces changements, et de déterminer les solubilités des mélanges, obtenus en ajoutant des quantités variables d'un des acides à une quantité donnée de la solution saturée de l'autre. Par interpolation la composition du mélange peut ensuite être déterminée exactement.

Comme dissolvant j'ai choisi l'eau; tandis que la solubilité de l'acide nitrophtalique α surpasse à peine 2 %, l'acide nitrophtalique β s'y dissout fort facilement; les concentrations avec lesquelles on devait travailler n'étaient donc pas trop grandes pour obtenir au moyen de titrages une précision satisfaisante, tandis qu'en même temps je pouvais à volonté modifier la quantité d'acide nitrophtalique β, c'est à dire la quantité du mélange dans des limites très étendues, sans devoir craindre que ce dernier acide ne se dissolve pas complètement.

J'ai, afin d'obtenir un tableau de la solubilité, agité chaque fois 100 gr. d'eau avec un excédant d'acide nitro-orthophtalique α et des quantités croissantes d'acide β; j'ai obtenu les résultats suivants.

A 100 gr. d'eau (température 25.0°) on a ajouté un excédant d'acide-α et

d' l'acide β.	Solubilité totale en %.	Moyennes de la colonne II.	Acide-α en solution en %.
0 m.gr.			2.048
100 »	2.138	2.138	2.038
200 »	2.261	2.261	2.061
300 »	2.387	2.387	2.087
500 »	2.598 2.610	2.605	2.105
1 gr.	3.212 3.213 3.209 3.211	3.211	2.211
2 »	4.424 4.432	4.428	2.428
3 »	5.63 5.67	5.65	2.65
4 »	6.91 6.93	6.92	2.92

De ce tableau il résulte, que seulement pour des concentrations faibles de l'acide nitrophtalique β la solubilité de l'acide α diminue un peu, que toutefois en présence de plus grandes quantités de β celle-ci augmente considérablement. On s'attendrait à ce que le contraire eût lieu, par suite de la diminution de l'ionisation. Or cette augmentation de la solubilité n'est pas un cas isolé; M. Holleman a observé la même chose pour les acides nitrobenzoïques o et m; ces acides isomères provoquent de même, quand ils sont dissous ensemble, une augmentation de leur solubilité respective. Le phénomène est expliqué par M. Holleman, qui dit: je n'ai plus comme dissolvant de l'eau pure, mais par suite de la grande concentration j'ai un autre menstrue.

La nitration de l'acide phtalique fut exécutée comme il suit. L'acide fut ajouté à une quantité sextuple d'acide nitrique réel; le flacon contenant le mélange fut bien fermé et placé dans l'obscurité dans un bain de 30°. Dans des expériences antérieures j'avais constaté que la nitration

avait lieu fort lentement. A cet effet j'avais examiné de temps en temps en séchant et titrant des échantillons d'une autre portion, traitée de la même manière, et j'avais observé que pour que la nitration fût complète, l'action de l'acide devait être prolongée pendant plusieurs jours. Après trois semaines le produit de la nitration fut séparé de l'acide nitrique en plaçant celui-ci sur de la chaux ou en évaporant la solution après une dilution convenable avec de l'eau; le résidu fut pulvérisé et débarrassé des dernières traces d'acide nitrique en le chauffant longtemps à 110°. Il se composait alors entièrement du dérivé mononitré et n'était coloré que légèrement en jaune, de sorte qu'une purification pouvait être supprimée. Du produit ainsi préparé pour l'analyse, différentes quantités furent pesées; chacune fut introduite dans 100 gr. d'eau et, après addition d'un excédant d'acide nitro-orthophtalique α, transportée dans l'agitateur. Dans le tableau suivant on trouve les solubilités trouvées et la composition centésimale qui en fut déduite au moyen des solubilités déterminées pour l'acide α.

Sur 100 gr. d'eau on ajouta un excédant d'acide nitro α avec

du produit de la nitration.	Solubilité totale.	Moyennes de la colonne II.	Solubilité corrigée de l'acide α.	Concentration calculée de l'acide β; en même temps poids en grammes.	Pourcents d'acide β.
$^1/_2$ gr.	2.322 2 328 2.323	2.324	2.073	0.251	50.2
1 „	2.618 2.611 2.612 2.617	2.615	2.107	0.508	50.8
2 „	3.234 3.226	3.230	2.214	1.016	50.8
4 „	4.442 4.446	4.444	2.431	2.013	50.4
					moyenne 50.5 %

La composition du mélange nitré est donc: 49.5 % d'acide nitro-orthophtalique α et 50.5 % d'acide nitro orthophtalique β. D'après mon évaluation des quantités à peu près égales des deux acides nitrés se forment de même, en nitrant avec un mélange des acides nitrique et sulfurique.

B. *Acide isophtalique.*

La nitration de l'acide isophtalique fut exécutée tout à fait de la même manière que pour l'acide orthophtalique. Elle procède également avec lenteur. L'acide se dissout vite; après un jour une partie de l'acide nitrophtalique s'est déjà séparée, mais il faut quelques semaines pour que la nitration soit complète. Après que l'acide nitrique eut été éloigné presque entièrement par évaporation sur de la chaux vive, les derniers restes furent éloignés comme précédemment par échauffement prolongé du mélange de nitration trituré finement. Les impuretés jaunâtres peuvent être négligées, le produit que l'on obtient n'étant que très faiblement coloré.

En l'analysant je dus tenir compte de la possibilité, que trois isomères s'étaient formés. La marche de l'examen suivant la méthode des solubilités est en général la suivante en un tel cas. D'abord on détermine la solubilité des isomères deux à deux; ensuite on introduit une quantité pesée du mélange avec un excès de deux des composants dans un poids connu d'eau; après que la saturation s'est effectuée on détermine la solubilité. La différence entre la solubilité observée, et celle des deux combinaisons présentes en excès, donne la quantité du troisième isomère qui se trouve dans le poids connu du mélange. On agit de la même manière à l'égard des autres composants.

Ici aussi l'influence de chacun des trois isomères sur la solubilité des deux autres ensemble doit être déterminée expérimentalement. Comme dissolvant on se sert le mieux de l'eau. La petite solubilité du produit principal (0.157 %) rend la détermination des produits accessoires aisée, aussi

quand leur quantité est petite, l'augmentation de la solubilité devenant alors rapidement importante.

Je n'ai pas tout à fait suivi la méthode décrite plus haut; vu que je m'étais déjà convaincu par des recherches qualitatives que seulement l'acide asymétrique avait été formé comme produit accessoire, j'ai fait usage de cette observation et j'ai commencé par déterminer approximativement la quantité totale du produit accessoire. Je portai à cet effet des quantités pesées du mélange à examiner dans 100 gr. d'eau, et j'attendis jusqu'à ce que, en employant l'agitateur, le point de saturation fût atteint. Le produit principal est fort peu soluble, et je pus donc être certain que la solution en était saturée. Le résultat de cet examen préalable fut, que les solubilités trouvées, en employant différentes quantités du mélange nitré, ne s'accordaient pas du tout entre elles. J'obtins par exemple les chiffres suivants. Pour 2 gr. du mélange je trouvai une solubilité de 0.284, donc en tout 284 mgr. étaient passés en solution. Sans tenir compte d'un changement possible dans la solubilité du produit principal, il y avait donc $284 - 157 = 127$ mgr. présents du produit accessoire, c'est à dire plus de 6 %. Pour 1 gr. la solubilité était de 0.243, correspondant à 8.6 % du produit accessoire et pour 0.250 gr. de 0.238, ce qui s'accorderait avec plus de 30 %. Il est clair que, quelle que soit la modification de la solubilité du produit principal par la présence d'isomères, ces valeurs ne sont pas conciliables entre elles; le dernier chiffre indiquerait une teneur élevée du produit accessoire, ce que l'examen qualitatif avait déjà rendu fort improbable.

Cette contradiction s'explique de la manière suivante. Dans une des fioles j'avais encore augmenté l'excédant du produit principal en y ajoutant un peu d'une préparation faite antérieurement, et j'y trouvai une solubilité beaucoup plus petite. Vu que dans la nitration quantitative j'avais obtenu l'acide à l'état anhydre et que la préparation de l'acide nitrophtalique symétrique contenait de l'eau de cristalli-

sation, la cause des contradictions pourrait se trouver là. En effet, pour la solubilité de l'acide anhydre la valeur 0.220 fut trouvée, qui est beaucoup plus grande que celle de l'acide hydraté, ce qui explique les différences. L'expérience prouvait également que l'acide anhydre s'hydrate à 25°. Afin d'être certain d'obtenir toujours la forme stable, j'ai ajouté aux mélanges pour toutes les déterminations suivantes un excès de l'acide hydraté.

La détermination de la quantité totale du produit accessoire fut répétée et donna pour résultat qu'en employant 2 gr. du mélange et 100 gr. d'eau, les quantités suivantes: 0.195 / 0.197 \ 0.196 entraient en solution.

On devait encore constater l'influence des deux autres acides nitrophtaliques sur la solubilité de symétrique.

Quantité ajoutée en mgr.	Solubilité totale.	Moyennes de la colonne II.	Solubilité corr. de l'acide sym.
1. acide nitré vicinal.			
0 mgr.			0.157
50 „	0.182 / 0.186	0.184	0.134
100 „	0.224 / 0.226 / 0.228	0.226	0.126
excès		0.337	
2. acide nitré asym.			
50 mgr.		0.184	0.134
100 „	0 228 / 0.230	0.229	0.129
3. acide vic. et acide asym.			
50 + 50 mgr.	0.226 / 0.224	0.225	0.125
100 + 100 „		0.319	0.119

Les deux isomères causaient une diminution de solubilité à peu près égale. Les déterminations furent toutes faites à 25° sous addition de 100 gr. d'eau et d'un excédant d'acide hydraté symétrique. Il résulte de la grande concordance des chiffres sous 1 et 2, que l'influence des deux isomères est à peu près la même; ceux-ci amoindrissent la solubilité de l'acide nitrophtalique symétrique, comme on doit s'y attendre.

Par interpolation on peut déjà déduire avec une assez grande certitude du nombre 0.196 donné ci-dessus, qu'il y avait environ 60 mgr. de produit accessoire dans 2 grammes du mélange nitré. Cette interpolation peut être faite aussi bien dans la série de l'acide asymétrique que dans celle de l'acide vicinal, et les chiffres sous 3 font voir que, quand ces acides se trouvent ensemble, la diminution de la solubilité indique de même environ 60 mgr.

Dans la supposition, que seulement l'acide asymétrique formerait le produit accessoire, la quantité en peut être déterminée plus minutieusement. Je préparai à cet effet un mélange de 60 gr. d'acide asymétrique et d'un excès d'acide symétrique (hydraté) et trouvai une solubilité de 0.194. Le nombre 0.196 trouvé précédemment indiquerait donc 62 mgr. d'acide asymétrique dans 2 gr. du mélange nitré.

Il était alors facile de constater, si cette supposition était exacte. Dans ce cas 1 gr. du mélange nitré contenait 31 mgr. d'acide asymétrique et devait donner, mêlé avec un excès des acides symétrique et vicinal, la même solubilité que 31 mgr. d'acide asymétrique avec un excès des deux acides nommés en dernier lieu. Si une partie du produit accessoire était de l'acide vicinal, alors cette partie n'augmenterait pas la solubilité totale, et la solubilité du premier mélange serait donc moindre que celle du dernier. Le résultat fut le suivant:

1 gr. du mélange nitré + acide symétrique (excès) + acide vicinal (excès):

0.365	0.361
0.361	
0.356	

30 Mgr. d'acide asymétrique + acide symétrique (excès) + acide vicinal (excès) : 0.356; 31 mgr. donneraient donc 0.357.

Ces nombres s'accordent assez bien, et la supposition, que l'acide asymétrique était le seul produit accessoire présent, est donc exacte. Sur 2 gr. il y avait donc 62 mgr. de cet acide, c'est à dire 3.1%.

Pour le contrôle j'ai encore déterminé si la solubilité du mélange nitré avec un excès des acides symétrique et asymétrique est la même que celle de ces deux acides ensemble. Je trouvai les chiffres suivants:

mélange nitré + acide 1 . 3 . 4 + acide 1 . 3 . 5	1.559
acide 1 . 3 . 5 + acide 1 . 3 . 4	1.555

donc une bonne concordance.

Remarquons encore que la solubilité d'un mélange des acides symétrique et asymétrique n'est pas constante; après qu'un maximum est atteint au bout de quelques heures, elle diminue lentement. Le maximum dépend de l'excès des deux acides dans le mélange. Probablement cette conduite dépend de la formation d'un hydrate de l'acide asymétrique (voir pag. 276 [2]).

Les nombres cités ci-dessus furent obtenus avec des mélanges qui contenaient le même excès des deux acides.

La quantité d'acide asymétrique dont je pouvais encore disposer ne me permit pas d'approfondir entièrement cette question. Pour cette raison je n'ajoute pas ici les observations que je fis à ce sujet; je crois qu'il vaut mieux en différer la publication jusqu'à ce que j'aurai entièrement examiné cette question.

La composition du mélange, déduite de mes observations, est donc 3.1% d'acide asymétrique et 96.9% d'acide symétrique.

Aperçu des résultats.

1. La préparation à l'état pur des acides nitrophtaliques α et β est améliorée.
2. L'acide nitro-isophtalique vicinal $C_6H_3.\underset{1}{CO_2H}.\underset{2}{NO_2}\,\underset{3}{CO_2H}$ est préparé pour la première fois et les propriétés de celui ci,, ainsi que celles de l'acide nitro-isophtalique asymétrique $C_6H_3.\underset{1}{CO_2H}.\underset{3}{CO_2H}.\underset{4}{NO_2}$ sont étudiées.
3. La nitration quantitative de l'acide phtalique a donné pour résultat, qu'à 30° avec de l'acide nitrique réel il se forme 49.5 % d'acide nitrophtalique α sur 50.5 % d'acide β.
4. Dans la nitration de l'acide isophtalique il se forme comme produit accessoire seulement l'acide nitré asymétrique. En nitrant avec de l'acide réel à 30° la composition du produit de la nitration est: 96.9 % d'acide symétrique sur 3.1 % d'acide asymétrique.

Sur l'acide iminodiacétique et quelques-uns de ses dérivés,

PAR *M.* W. J. A. JONGKEES [1]).

INTRODUCTION.

Les corps, qui possèdent deux ou plusieurs fonctions chimiques, se comportent quelquefois d'une manière assez imprévue, si ces fonctions sont de nature fort antagoniste. C'est le cas pour l'acide iminodiacétique.

Etant base (amine) et acide à la fois, un examen de sa conduite mène avant tout à la question: quel est le caractère, qui résulte de ces deux fonctions? Est-ce qu'elles se neutralisent, et en résulte-t-il un sel, comme il en provient toujours d'une base (amine) et d'un acide? Ou bien, une de ces fonctions prédomine-t-elle, de sorte que le produit reste encore base (amine) ou acide? Et dans ce cas: l'autre fonction (ou bien la résultante signalée) a-t-elle complètement disparu? Peut-on la faire reparaître en neutralisant la première?

Voila quelques questions qui se posent, quand on s'occupe du corps signalé. La littérature chimique n'y répond que fort incomplètement; le nombre des dérivés de ce corps est restreint. Par les recherches suivantes j'ai augmenté ce nombre, et j'ai tâché d'établir ainsi la conduite de ce corps vis à vis de divers agents.

---

[1]) D'après ma thèse pour le doctorat en chimie. Janvier 1908, Leyde, Kooyker.

Comme le nom l'indique, le caractère le plus évident du corps qui nous occupe est celui d'acide. C'est donc la fonction d'acide, qui l'emporte: la fonction basique a disparu dans le corps libre.

Heintz [1]) qui l'a préparé pour la première fois en établit la composition avec une intuition chimique vraiment remarquable, mais, sous l'influence de la théorie de types de Gerhardt, il inventa la dénomination peu recommandable d'acide diglycolamidique; c'est sous ce nom seulement que le corps se trouve indiqué dans „Beilstein".

Eschweiler [2]) qui prépara le dinitrile et qui, en l'hydrolysant, le transforma en acide, lui donna le nom d'acide iminoacétique; celui d'acide iminodiacétique me paraît plus précis.

Sa formule, conforme à cette dénomination $HAz<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix}$, n'exprime que très imparfaitement les propriétés du corps en question. Certainement on y retrouve le caractère acide: cependant la formule exige un acide bibasique, quoi qu'on n'ait affaire qu'à un acide monobasique, comme l'indique le titrage par l'alcali. Et puis, de la fonction d'amine secondaire, R_2AzH, apparaissant dans la formule donnée, on ne retrouve pas de trace: en vain tâcherait-on d'y introduire le groupe acétyle, soit par l'anhydride acétique, soit par le chlorure d'acétyle; le corps reste absolument insensible aussi vis-à-vis de l'éther chloroformique, le phosgène et le chlorure de thionyle. Quant à la cause de ces deux propriétés, il faut la chercher dans la neutralisation de l'amine par l'un des deux groupes carboxyliques, d'où résulte la formation d'un sel, tandis que l'autre carboxyle reste intact et peut librement agir comme acide. Ainsi le corps doit être considéré non comme „acide bibasique + amine secondaire", mais comme „acide

---

[1]) Ann. 122, pg. 254.
[2]) Ann. 278, pg. 231.

monobasique + sel d'ammonium''. Il faut donc appliquer la formule, soit monomoléculaire

$$<\begin{matrix}O\\CH_2\end{matrix}>CO \text{ ou bien dimoléculaire } H_2Az<\begin{matrix}O—CO—CH_2\\CH_2—CO—O\end{matrix}>AzH_2$$

$$\begin{matrix}CH_2\\|\\COOH\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_2\\|\\COOH\end{matrix}$$

I

Cette façon d'écrire nous rappelle les bétaïnes: la stabilité du sel inter-(ou intra)moléculaire envers les alcalis confirme cette impression. Or la chaîne fermée des bétaïnes s'ouvrit sous l'influence des acides inorganiques: ici le traitement par l'acide chlorhydrique remplace de la même manière le sel organique par le chlorure de l'amine, en mettant en liberté la fonction d'acide.

De cette façon l'acide est devenu bibasique et doit être représenté par la formule $HCl—HAz<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix}$. Ce caractère bibasique se montre par l'éthérification: le traitement par l'alcool et l'acide chlorhydrique fournit un diéther-sel de la formule $HCl\,.\,HAz<\begin{matrix}CH_2\,.\,COOR\\CH_2\,.\,COOR\end{matrix}$. Et dans ce dernier corps enfin il est possible de démontrer la fonction d'amine: si l'on enlève l'acide chlorhydrique par un alcali, l'amine, ne réagissant plus avec le carboxyle, apparaît par ses qualités ordinaires. Ainsi le diéther-sel libre a une réaction alcaline en solution aqueuse et, par son atome d'hydrogène mobile, une grande aptitude à réagir avec l'anhydride acétique, l'éther choroformique et le phosgène.

L'introduction des groupes $CH_3—CO—$, $CH_3O—CO—$ et $—CO—$, par suite de ce traitement, donne naissance à des éthers-sels d'autres acides; ceux-ci, pourvu que leur existence soit possible, diffèrent de l'acide non substitué sur deux points: d'abord ils ne donnent plus de sels stables avec les acides minéraux, et puis ils sont bibasiques à l'état libre, non parce que l'amine se neutralise, mais puisque l'amine comme telle n'existe plus: étant devenue amide, elle n'influence plus les carboxyles de la

molécule. Quelques représentants de ce genre de corps, acides iminodiacétiques (Az) substitués, se rencontrent dans la littérature. Heintz [1]) a obtenu le dérivé nitrosé et trouva dans le sel de barium 1 Ba sur 1 molécule d'acide (tandis que l'iminodiacétate de barium ne contient que 1 Ba sur 2 molécules d'acide); les acides minéraux ne se combinent pas non plus à ce corps. Puis, Bischoff et ses collaborateurs ont accompli la synthèse des acides alphyl iminodiacétiques: selon Walden [2]) ces acides doivent être considérés comme bibasiques.

Enfin on peut classer parmi ces corps l'acide nitrilotriacétique: le substituant CH_2COOH exerce une influence qu'on peut estimer négative en considérant la non-formation de sels par ce corps avec les acides minéraux, positive si c'est le caractère bibasique et non tribasique de cet acide, qui frappe notre attention. Ceci mène à la conclusion, que l'influence du groupement CH_2COOH sur l'amine, à laquelle il est lié, est douteuse et on se demande, à quelle amine secondaire l'acide imidodiacétique peut être comparé.

Une série de corps, comparable à celle qui se compose du glycocolle, de l'acide iminodiacétique et de l'acide nitrilotriacétique, est formée par les amines phénylées. Quant à la tendance de se combiner aux acides minéraux, une analogie parfaite existe: l'aniline, comme le glycocolle, se combine à plusieurs acides même organiques; la diphénylamine, comme notre acide, se combine seulement aux acides minéraux en formant des sels que l'eau est capable d'hydrolyser; la triphénylamine comme l'acide nitrilotriacétique ne se combinent plus à aucun acide.

Cependant il existe une grande différence entre l'acide iminodiacétique et la diphénylamine par rapport à la mobilité de l'hydrogène de l'amine. Dans ce dernier corps

---

[1]) Ann. 138, pg. 300.
[2]) Z. Ph. Ch. X, pg. 646.

cet hydrogène peut se remplacer par des métaux: dans l'acide iminodiacétique au contraire aucune tendance à cette réaction ne peut être remarquée. Aussi l'introduction du groupe éthyle dans la diphénylamine a lieu par le traitement avec l'alcool éthylique et l'acide chlorhydrique sec, tandis que l'acide iminodiacétique forme seulement son diéther-sel; une substitution à l'azote ne put jamais être constatée.

Par cette conduite notre acide se rapproche plus d'une autre amine secondaire, la dibenzylamine: tous les deux s'alkylent à l'azote, lorqu'on les traite par l'iodure d'alkyle et l'alcool en tube fermé. Cependant la comparabilité à la dibenzylamine a ses bornes: le groupement benzylique est d'une influence moins négative que celui de CH_2COOH; la dibenzylamine et même la tribenzylamine forment avec les acides minéraux des combinaisons stables, non hydrolysées par l'eau.

Nous résumons donc: la fonction d'amine secondaire dans l'acide iminodiacétique est d'un tel caractère, qu'on la classe le mieux entre la diphénylamine, plus négative, et la dibenzylamine, plus positive. Reste à observer, que l'hydrogène des groupes CH_2, dans toutes les réactions citées dans la littérature, ou décrites dans mes recherches, n'a donné aucun signe de mobilité. Ses dérivés, alkylés à ces endroits, ont été synthétisés de matières, qui possédaient déjà ces alkyles (à comparer les publications récentes de M.M. Ciamician [1]) et Stadnikoff [2]), ainsi que les travaux de Erlenmeyer [3]) sur l'acide iminodicapronique et de Bischoff [4]) sur les dérivés aromatiques).

---

[1]) Ber. **39**, pg. 3942.
[2]) Ber. **40**, pg. 1014, pg. 4350 et pg. 4357.
[3]) Ann. **177**, pg. 141.
[4]) l. c.

Partie expérimentale.

CHAPITRE PREMIER.

Dérivés de l'acide iminodiacétique non substitués à l'azote.

Parce que c'est le nitrile de l'acide iminodiacétique, qui a fourni tout le matériel pour les recherches suivantes, je vais signaler ce corps avant de mentionner l'acide lui-même.

Iminodiacéto-nitrile $HAz(CH_2CAz)_2$.

Préparation: Aux indications de M. Eschweiler [1]) sur la préparation de ce corps je veux seulement ajouter qu'on fait bien de refroidir la solution d'urotropine et d'acide cyanhydrique par de l'eau de 15°: la cristallisation tarde alors de se produire, mais les cristaux sont plus blancs, et se conservent mieux, que si cette précaution est omise.

Propriétés: La substance est peu soluble dans l'éther, plus dans le benzène et le chloroforme bouillants, très bien dans l'alcool éthylique et l'eau bouillants; l'eau la décompose. Point de fusion 76—77°, conforme aux indications de M. Eschweiler (l. c.). Le nitrile montre les réactions d'une amine secondaire (voir chap. II) et d'un dinitrile. Comme tel il subit l'hydrolyse, qui a lieu aussi bien sous l'influence d'une base que sous celle d'un acide: ces réactions vont être mentionnées chez les corps suivants, qui en sont les produits.

Acide iminodiacétique $HAz(CH_2COOH)_2$.

Préparation: On obtient l'acide en hydrolysant le nitrile par une solution aqueuse de baryte bouillante (Eschweiler).

Propriétés: La substance, décrite déjà par Heintz [2]), est peu soluble dans l'eau froide, très bien dans l'eau bouillante; l'alcool méthylique n'en dissout que des traces,

---

[1]) Ann. 278, pg. 229.

[2]) Ann. 122, pg. 276.

d'autres dissolvants n'en dissolvent rien. Envers les alcalis l'acide iminodiacétique, aussi bien que ses homologues (comparez CIAMICIAN et STADNIKOFF l. c.), se comporte comme s'il était acide monobasique. Le sel de barium et celui d'ammonium, comme l'a déjà remarqué HEINTZ, contiennent un équivalent de base sur une molécule d'acide: quant au sel de potassium, ce n'est que d'un mélange de deux molécules de KOH et d'une molécule d'acide, que j'ai pu isoler le sel acide $HAz<\begin{matrix}CH_2COOK\\CH_2COOH\end{matrix}$: Iminodiacétate monopotassiqu .

248.1 mgr. de sel de potassium, décomposés par l'acide sulfurique, donnèrent 126.0 mgr. K_2SO_4.

Trouvé: 22.8 % K.
Calculé: 22.8 % K.

Le sel d'ammonium, décrit par HEINTZ, se décompose à ± 190°; sous la pression ordinaire HEINTZ constata un dégagement d'ammoniaque et d'eau, tandis que la matière se carbonisait. Si l'on chauffe sous pression réduite (15 m.m.) la formation d'un corps nouveau est constatée: l'imide de l'acide iminodiacétique (voir plus tard), formée suivant l'équation:

$$HAz<\begin{matrix}CH_2—COOH\\CH_2—COOAzH_4\end{matrix}\rightarrow HAz<\begin{matrix}CH_2—CO\\CH_2—CO\end{matrix}>AzH+2H_2O.$$

Elle se trouve sublimée contre les parois de la cornue. Cependant le rendement en est tellement minime, que l'intérêt de cette réaction n'est que théorique.

L'acide iminodiacétique est extrêmement stable: il semble indifférent aux agents anhydrisants, et à ceux qui pourraient effectuer une formation de chlorure d'acide. L'anhydride acétique ne le dissout pas, il le carbonise seulement: ce n'était qu'en ajoutant de l'acide sulfurique, qu'on obtint une solution qui déposait des cristaux blancs, lesquels, séparés à la trompe, et lavés par l'anhydride acétique, contiennent de l'acide sulfurique et se montraient si hygroscopiques que, placés dans un dessicateur sur l'acide sulfu-

rique, ils déliquescèrent; sur de l'anhydride phosphorique ils se décomposèrent en noircissant cette matière.

Le formation d'un anhydride de l'acide iminodiacétique par chauffage à son point de décomposition ne se réalisa point: j'ai constaté un dégagement d'eau et d'acide carbonique, tandis que la masse se carbonisait. Le point de décomposition fut trouvé à ± 245°, dépendant de la vitesse de chauffage. Eschweiler (l. c.) donne 225°, Johnson et Mc. Collum [1]) 235—236°.

Chlorhydrate de l'acide iminodiacétique $HCl—HAz(CH_2COOH)_2$.

Préparation: *a*) L'acide iminodiacétique pulvérisé et en suspension dans de l'alcool absolu se combine à une molécule d'HCl, lorsqu'on fait passer un courant de ce gaz sec par le liquide à froid. Après le lavage par l'alcool un dosage de chlore donna:

156.2 mgr. de AgCl fournis par 184.0 mgr. de chlorhydrate.
Trouvé: 21,0 % Cl.
Calculé pour $C_4H_8O_4AzCl$ 20.9 % Cl.

b) On obtient le chlorhydrate en grands cristaux clairs, en dissolvant l'acide iminodiacétique dans peu d'acide chlorhydrique aqueux étendu, et en versant sur le liquide une couche de HCl concentré:

212.0 mgr. donnèrent 179.2 mgr. de AgCl.
177.7 mgr. „ 12.4 c.c. d'azote (14.6° C., 773 m.m.)
Trouvé: 8.3 % Az 20.91 % Cl.
Calculé pour $C_4H_8O_4AzCl$: 8.3 % Az 20.94 % Cl.

c) En hydrolysant le nitrile de l'acide iminodiacétique par l'acide chlorhydrique concentré, on obtient le chlorhydrate de l'acide iminodiacétique, lorsque la réaction n'est que peu modérée.

30 gr. de nitrile, mélangés à 75 c.c. d'acide chlorhydrique aqueux (35 %), s'échauffent spontanément; lorsque

---

[1]) American Chem. Journal 1906, pg. 65.

le liquide entre en ébullition on plonge le ballon dans de l'eau glacée; l'ébullition persiste et le nitrile entre en solution; puis, la réaction terminée, on verse le liquide dans une capsule; aussitôt commence une cristallisation qui change la solution en masse solide [1]). Par recristallisation dans l'eau le chlorhydrate peut être obtenu à l'état pur.

Propriétés: Le chlorhydrate de l'acide iminodiacétique est décomposé par la chaleur à ± 255°, avec dégagement de gaz et carbonisation.

Comme l'acide lui-même son chlorhydrate montre une résistance extraordinaire aux agents déshydratants ou formant des chlorures d'acides. Tandis que les acides succinique et glutarique, chauffés à 40° avec leur poids double de chlorure d'acétyle, entrent en solution en formant leurs anhydrides (Mol, ce Rec. 26 pg. 381), la même réaction ne donna aucun résultat avec notre chlorhydrate: la dissolution n'eut pas lieu, le corps fut retrouvé intact. Le chlorhydrate résiste à l'action du chlorure de thionyle, ainsi qu'à celle de PCl_5. La méthode de M. Fischer [2]), consistant dans l'emploi de PCl_5 et de chlorure d'acétyle à la température ordinaire, n'a donné aucun résultat. Probablement c'est l'insolubilité complète du chlorhydrate dans les agents cités, qui est la cause de cette conduite. L'aptitude du chlorure de thionyle pour former des chlorures d'acide doit être cherchée (selon H. Meyer) dans sa propriété d'être fréquemment un bon dissolvant.

Chlorhydrate d'iminodiacétate diméthylique $HCl—HAz(CH_2COOCH_3)_2$.

On fait passer de l'acide chlorhydrique sec par une suspension bouillante de 6 grammes du chlorhydrate de

---

[1]) Pour la préparation de l'éther méthylique par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique sec, cette masse, filtrée à la trompe, lavée et desséchée à 100°, peut servir comme telle; le chlorure d'ammonium, présent dans le produit, ne gêne point du tout pour cette réaction.

[2]) Ber. 38, pg. 606.

l'acide iminodiacétique dans 20 gr. d'alcool méthylique. Après une ou deux heures on obtient une solution claire. En refroidissant le liquide se remplit d'aiguilles blanches qui, séparées à la trompe et lavées, montrent le point de fusion de 183° sous dégagement de gaz. Une grande pureté du chlorhydrate de l'acide n'est point nécessaire; on peut très bien se servir du produit brut de l'hydrolyse du nitrile par de l'acide chlorhydrique concentré: on filtre à chaud du chlorure d'ammonium non dissous; le liquide brun foncé dépose une cristallisation abondante et assez blanche; une fois recristallisé dans l'alcool méthylique le produit est pur.

Analyse:

201.7 mgr. donnèrent 146.7 mgr. AgCl.

317.8 mgr. » 19.9 c.c. d'azote (760.0 m.m., 22°).

368.0 mgr. » 208.9 mgr. H_2O et 491.8 mgr. CO_2.

Donc trouvé: 17.99% Cl, 7.1% Az, 6.31% H et 36.45% C.

Calculé pour $C_6H_{12}O_4AzCl$: 17.92% Cl, 7.1% Az, 6.01% H et 36.45% C.

Chlorhydrate d'iminodiacétate diéthylique $HCl . HAz(CH_2COOC_2H_5)_2 . H_2O$.

Ce corps ne s'obtient pas aussi facilement que le précédent à cause de sa grande sensibilité vis-à-vis de toute impureté ainsi que l'humidité de l'air. Cette fois on fait passer par le chlorhydrate de l'acide iminodiacétique, recristallisé plusieurs fois, bien séché et pulvérisé, et en suspension dans quatre fois son poids d'alcool éthylique absolu et bouillant, un courant d'HCl sec. Après la dissolution et le refroidissement rien ne se dépose: on distille l'alcool à pression réduite. Il reste un sirop clair, qui se solidifie quand on le traite par l'éther absolu. La masse obtenue, comprimée entre du papier buvard, est recristallisée dans l'acétone; on obtient à la fin de beaux cristaux clairs, p. de f. 74°, qui selon l'analyse contiennent une molécule d'eau.

Analyse:

227.1 mgr. donnèrent 134.8 mgr. AgCl.
292.9 mgr. , 173 6 mgr. AgCl.
217.8 mgr. , 11.5 c.c. Az (765.3 m.m., 21.5°).
150.9 mgr. , 101.9 mgr. H_2O et 216.8 mgr. CO_2.
187.8 mgr. , 124.4 mgr. H_2O et 271.7 mgr. CO_2.
528.7 mgr. perdirent sur de la chaux 39.8 mgr. H_2O.
771.5 mgr. , sur de l'H_2SO_4 57.0 mgr. H_2O.

Trouvé : 14.69 et 14.66 % Cl, 6 0 % Az, 7.51 et 7.36 % H, 39.20 et 39.46 % C, 7.53 et 7.39 % H_2O.

Calculé pour $C_8H_{18}O_5AzCl$: 14.60 % Cl, 5.8 % Az, 7.47 % H, 39.43 % C, 7.39 % H_2O.

Quant aux propriétés des deux corps précédents comparez la préparation de ceux qui suivent.

Iminodiacétate monoéthylique

$$HAz < \begin{matrix} CH_2—COOH \\ CH_2—COOC_2H_5. \end{matrix}$$

Si l'on fait passer un courant de AzH_3 par une solution de $HCl—HAz(CH_2COOC_2H_5)_2H_2O$ dans de l'alcool éthylique, il se dépose beaucoup de chlorure d'ammonium. Lorsqu'après quelque temps le liquide sent encore un peu l'ammoniaque, on filtre et évapore à demi, filtre encore et ajoute de l'éther; la substance organique, qui se dépose alors, est recristallisée dans l'alcool éthylique bouillant. A l'état pur, elle a un point de fusion de 175—176° (sous dégagement de gaz).

Analyse:

159.7 mgr. donnèrent 101.2 mgr. H_2O et 261.4 mgr. CO_2.
147.7 mgr. , 11.4 c.c. d'azote (761 m.m., 13°).

Trouvé : 7.04 % H, 44.65 % C et 9.1 % Az.

Calculé pour $C_6H_{11}O_4Az$: 6.83 % H, 44.72 % C et 8.77 % Az.

Cet éther-sel est presque neutre au tournesol: la fonction d'acide dans ce corps est neutralisée pas celle d'imino secondaire.

La solution aqueuse, munie d'un peu d'acide chlorhydrique et évaporée, fournit le chlorhydrate de l'acide iminodiacétique, par saponification de la fonction éther-sel: p. de décomp. 250—255°. Si l'on fait passer de l'acide chlorhydrique sec

dans une solution alcoolique de cet éther-sel monoéthylique, en évitant tout échauffement, et qu'on ajoute alors lentement de l'éther, on obtient des cristaux de son chlorhydrate.

Analyse:

142.3 mgr. donnèrent 104.7 mgr. AgCl.

Trouvé: 18.20 % Cl; calculé pour $C_6H_{12}O_4AzCl$: 17.92 % Cl.

Cette substance, le chlorhydrate d'iminodiacétate monoéthylique, est très soluble dans l'eau et dans l'alcool éthylique; son point de fusion se trouve à 143°, tandis que le liquide se décompose à ± 150° avec dégagement de gaz. Si, en préparant le chlorhydrate d'iminodiacétate diéthylique; on évapore l'alcool non pas sous pression réduite mais au bain-marie, à l'air humide, une saponification partielle a lieu: la masse solide, obtenue comme d'ordinaire, n'est plus recristallisable dans l'acétone: en la dissolvant dans l'alcool éthylique, et en ajoutant de l'éther, on précipite consécutivement les chlorhydrates de l'acide iminodiacétique (I), de son éther monoéthylique (II) et de son éther diéthyliqne (III).

I) Fraction à p. de décomp. 250—255°.

112.1 mgr. donnèrent 91.6 mgr. AgCl (trouvé 20.2 % Cl, calculé 20.9 % Cl).

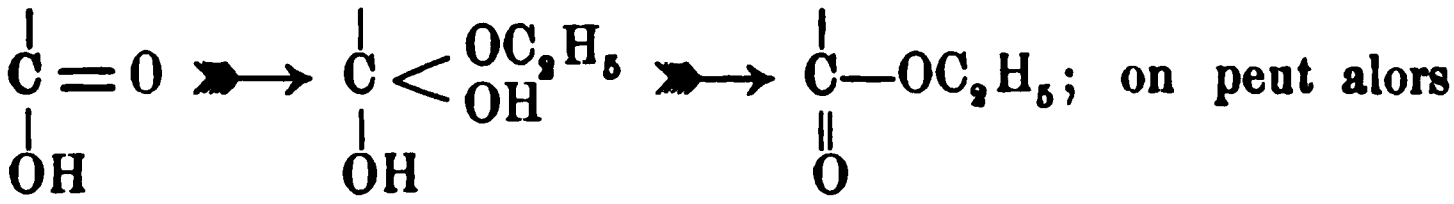
II) Fraction à p. de fusion 135—143°, p. de décomp. 150—160°.

214.1 mgr. donnèrent 164.1 mgr. AgCl (trouvé 18.1 % Cl, calculé 17.9 % Cl).

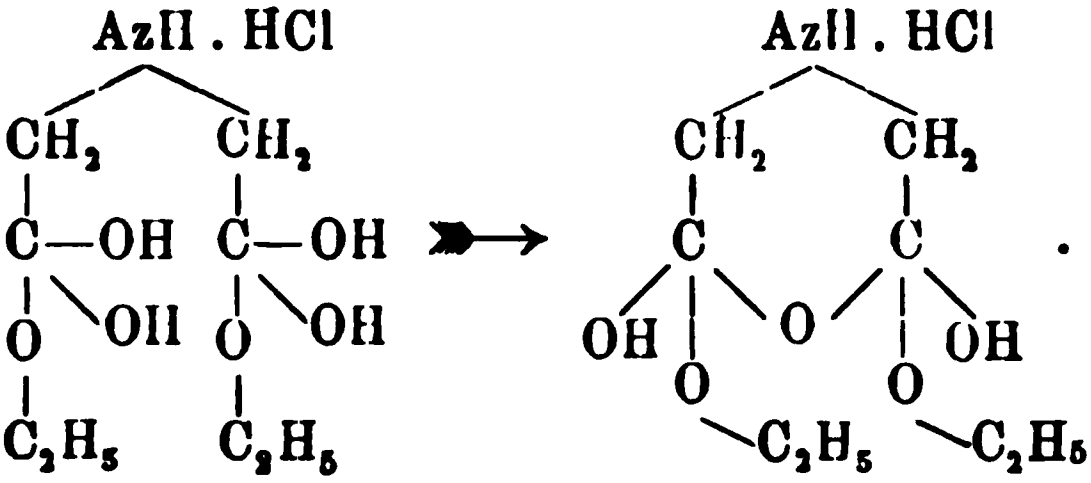
III) Fraction à p. de fusion 70—75°.

114.5 mgr. donnèrent 70.3 mgr. AgCl (trouvé 14.6 % Cl, calculé 15.2 % Cl).

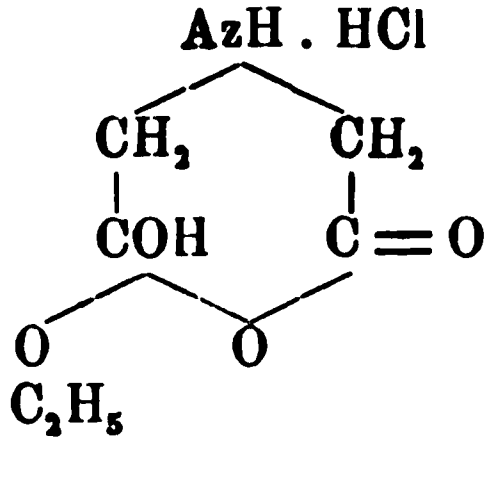
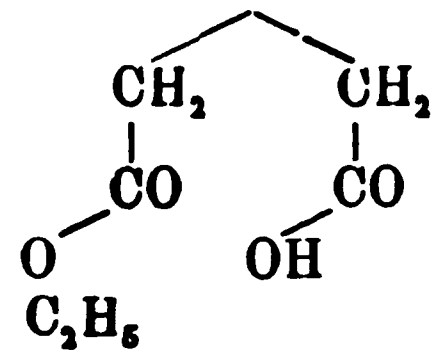
Par cette facile saponification le chlorhydrate de l'éther diéthylique se distingue de celui de l'éther diméthylique. En outre le premier corps contient les éléments de l'eau, qui manquent à l'autre. Il est possible qu'il faille chercher la différence en stabilité des deux éthers-sels dans leur constitution, et que dans le premier cas la molécule d'eau appartient à cette constitution, et non à la cristallisation; dans ce cas il faudrait se représenter l'éthérification (reposant sur une formation d'eau, précédée d'une addition d'alcool) ayant lieu entre les deux carboxyles de la molécule selon:



si figurer dans notre cas:



. Cette formule rend compte de la perte facile d'une molécule d'alcool:

le produit primaire  se réarrangera en  , l'éther monoéthylique trouvé. Aussi explique-t-elle l'absence totale de quelques propriétés ordinaires d'un éther-sel. Au lieu de la formation d'amide par l'ammoniaque (en solution aqueuse aussi bien qu'alcoolique, comme l'expérience nous l'apprit), la première réaction, perte d'une molécule d'alcool, a lieu: pas une trace de diamide ne put être trouvée. Avec l'éther diméthylique au contraire l'ammoniaque réagit seulement dans ce sens, en formant quantitativement la diamide, corps très stable. Pour l'éther diméthylique la formule ordinaire $HAz(CH_2COOCH_3)_2$ a entièrement raison d'être, l'éther diéthylique au contraire s'en distingue trop pour ne pas forcer à considérer la formule proposée.

Iminodiacétate diméthylique $HAz(CH_2COOCH_3)_2$.

Ce composé est mis en liberté de son chlorhydrate, lorsqu'on ajoute à la solution aqueuse très concentrée une quantité d'alcali équivalente à la teneur en acide chlorhydrique. On épuise par l'éther, évapore celui-ci après dessèchement sur du sulfate de sodium fondu, et distille l'huile restante: point d'ébullition 126° (33 m.m.) ou bien 123.5° (16 m.m.); liquide clair, miscible à l'eau et à la plupart des dissolvants organiques. La solution aqueuse colore le tournesol en bleu; dans une solution concentrée l'acide chlorhydrique précipite le chlorhydrate en fines aiguilles: p. de fus. 183°.

Entouré d'air liquide, l'éther diméthylique devient hyalin; il reste solide à -70° (acide carbonique et éther), mais se fond aussitôt à -22° (glace et sel marin); on n'obtint pas de cristallisation.

Le poids spécifique fut déterminé avec un picnomètre;

$$\Delta \frac{16.5°}{16.5°} = \frac{1.1834}{1.0136} = 1.1675.$$

Analyse:

144.7 mgr. donnèrent 87.1 mgr. H_2O et 235.9 mgr. CO_2.
314.4 mgr. „ 23.5 c.c. d'Az (18°, 777 m.m.).

Trouvé: 6.70% H, 44.44% C, 8.71% Az.
Calculé pour $C_6H_{11}O_4Az$: 6.83% H, 44.72% C, 8.76% Az.

Les propriétés dues à l'hydrogène mobile de l'amine secondaire doivent être mentionnées dans le chapitre II; de celles dues aux groupes carboxyméthyliques nous citons la facile formation d'amide et nous ajoutons la saponification, qui peut être effectuée par l'eau bouillante, mais beaucoup plus facilement par les alcalis ou les acides minéraux.

Iminodiacétamide [1]) $HAz(CH_2COAzH_2)_2$.

Préparation: *a*) On dissout l'éther diméthylique susdit dans de l'alcool méthylique, saturé d'ammoniaque à 0°. Après

[1]) Heintz, Ann. 148, pg. 178.

quelques heures la diamide se dépose à l'état pur; p. de fus 143°.

b) On traite la combinaison de $AzH_3 . HCl . HAz . (CH_2COAzH_2)_2$ (voir plus loin) en solution aqueuse par l'oxyde d'argent, filtre du chlorure d'argent formé, évapore à pression réduite, jusqu'au point où toute l'ammoniaque est éloignée, filtre encore et évapore le liquide, exempt d'argent et d'halogène, sur de l'acide sulfurique dans un dessiccateur: on obtient de beaux cristaux clairs, contenant une molécule d'eau.

661.0 mgr. perdirent 79.2 mgr. H_2O.
Trouvé: 12.0 % H_2O.
Calculé: 12.08 % H_2O.

c) On combine au dinitrile de l'acide iminodiacétique les éléments de deux molécules d'eau. On peut effectuer cette combinaison sous l'influence d'acide chlorhydrique concentré, en évitant tout échauffement. Cependant il est très difficile de limiter la réaction à ce point; en général on obtient un mélange du corps désiré avec l'acide lui-même et sa monamide, tous les trois combinés à de l'acide chlorhydrique, qu'on peut en séparer pas l'oxyde d'argent. On atteint mieux ce but, si l'addition a lieu sous l'influence d'acide sulfurique [1]). On dissout 5 gr. de nitrile en 25 gr. d'acide acétique et l'on ajoute, en refroidissant, 25 gr. d'acide sulfurique. Après une journée on verse le liquide, qui s'est coloré en brun, sur de la glace, traite par du carbonate de barium, filtre et évapore: le mélange de diamide et d'acétate de barium est épuisé par de l'alcool éthylique bouillant et celui-ci, après refroidissement, dépose comme une masse cristalline la diamide assez pure, p. de f. 139°.

La méthode de Radziszewski [2]), hydratation de nitriles sous l'influence d'hydroperoxyde, ne m'a donné aucun résultat (comparez A. Deinert J. pr. Chem. 1895, Bd. 52, pg. 431).

---

[1]) Comparez Ber. 10, pg. 1060.
[2]) Ber. 18, pg. 355.

Analyse:
148.8 mgr. donnèrent 41.2 c.c. d'Az (17°, 757.5 m.m.)
Trouvé: 32.04% Az.
Calculé pour $C_4H_9O_2Az_3$: 32.06% Az.

Propriétés: L'iminodiacétamide fond à 143°; le liquide clair, maintenu à cette température, se brunit et se trouble en dégageant de l'ammoniaque. La diamide est bien soluble dans l'eau en lui donnant une réaction alcaline, peu soluble dans l'alcool, point dans les autres dissolvants ordinaires. Dans l'eau bouillante le corps est hydrolysé (voir la monamide).

Chlorhydrate d'iminodiacétamide
$HAz(CH_2COAzH_2)_2 . HCl$.

Préparation: Le chlorhydrate est obtenu, lorsqu'on fait passer de l'acide chlorhydrique sec par une solution de la diamide dans de l'alcool méthylique: c'est une poudre cristalline. Sa formation par l'hydrolyse partielle du dinitrile vient d'être mentionnée; j'ajoute celle par chauffage de la combinaison $HCl . HAz(CH_2 . COAzH_2)_2 . AzH_3$ à 100°.

Propriétés: Ce corps a un point de décomposition à 255° sous carbonisation complète et très typique. Il est soluble dans l'eau seulement.

Analyse:
208.4 mgr. donnèrent 179.3 mgr. AgCl.
164.6 mgr. , 34.3 c.c. d'Az (16°, 772.4 m.m.)
Trouvé: 21.29% Cl, 24.71% Az.
Calculé pour $C_4H_{10}O_2Az_3Cl$: 21.20% Cl, 25.06% Az.

Monamide de l'acide iminodiacétique
$$HAz < \begin{matrix} CH_2—COOH \\ CH_2—COAzH_2 \end{matrix} .$$

Préparation: *a*) Ce corps est obtenu à côté de la diamide dans la préparation de cette dernière, mentionnée sous *b*, par hydrolyse partielle du produit principal. Ce qui ne se dissout pas dans l'alcool méthylique bouillant, est recristallisé dans l'eau, qui prend une réaction faiblement acide

(et non alcaline comme avec la diamide). Il a un p. de décomp. à 210°.

b) La monamide fut encore obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'éther monoéthylique de l'acide iminodiacétique, en traitant cet éther par l'alcool saturé d'ammoniaque à 0°, dans un tube scellé, pendant quelques jours à la température ambiante. Le produit n'était pas tout à fait pur (20.6 % d'Az au lieu de 21.2 %), parce que la réaction n'est pas complète; une élévation de la température (à 100°) n'améliora point le résultat, au contraire!

Propriétés: Comme il a été mentionné déjà, le point de décomp. est à 210°: cependant à 90—100° on s'aperçut d'un changement, qui semblait annoncer une perte d'eau. Ceci est en effet le cas; les analyses avant et après dessèchement à 100° le confirment.

Avant: 171.0 mgr. donnèrent 27.6 c.c. Az (17.5°, 759 m.m.).
Après: 137.5 mgr. „ 24.5 c.c. Az (15.6°, 772.5 m.m.)
677.0 mgr. avaient perdu 81.0 mgr. H_2O.

Trouvé avant:	18.7 % Az	après 21.1 % Az	11.97 % H_2O.
Calculé pour $C_4H_{10}O_4Az_2$:	18.7 % Az	21.2 % Az	12.00 % H_2O.

Le sel mono-ammoniacal, mentionné plus haut (pag. 293), isomère de ce corps, ne perd point d'eau à 100°; je m'en suis convaincu. Chauffés à leur point de décomposition sous une pression réduite à 15 m.m., ces deux corps perdent deux molécules d'eau en formant l'imide (voir plus tard)

$$HAz\begin{matrix}CH_2—COAzH_2\\CH_2—COOH\end{matrix} — H_2O \rightarrow HAz\begin{matrix}CH_2—CO\\CH_2—CO\end{matrix}AzH.$$

L'eau se montra en grosses gouttes et l'imide se sublima contre les parois du ballon; aucune odeur d'ammoniaque n'était perceptible; le résidu montra une forte carbonisation.

Chlorhydrate de la monamide de l'acide iminodiacétique $HCl . HAz\begin{matrix}CH_2—COOH\\CH_2—COAzH_2\end{matrix}$.

La monamide, dissoute dans l'alcool méthylique dilué d'eau, fixe une molécule d'acide chlorhydrique, lorsqu'on fait passer un courant de ce gaz par le liquide refroidi.

En même temps que le chlorhydrate de la diamide ce corps fut obtenu par l'hydrolyse partielle du dinitrile par de l'acide chlorhydrique concentré (voir sous *b* de la préparation de cette diamide).

Ce corps, soluble dans l'eau seulement, a un point de décomp. à 210°, par hasard le même que celui du corps précédent.

Analyse:
130.4 mgr. donnèrent 17.7 c.c. Az (757.4 m.m., 19°).
Trouvé: 15.5 % Az.
Calculé pour $C_4H_9O_3Az_2Cl$: 15.1 % Az.

Chlorhydrate d'iminodiacétamide et d'ammoniaque $AzH_3 . HCl . HAz(CH_2 . COAzH_2)_2$.

Préparation: Lorsqu'on ajoute du chlorhydrate de l'iminodiacétate diméthylique à une solution d'ammoniaque dans l'alcool méthylique, il ne se sépare point de chlorure d'ammonium (comme dans le cas de l'iminodiacétate diéthylique), mais tout se dissout, et après quelques heures de beaux petits cristaux clairs se sont formés.

Propriétés: Ces cristaux s'amollissent à ± 145°, mais ne sont complètement fondus qu'à 190°.

Analyse:
359.2 mgr. donnèrent 228.2 mgr. H_2O et 342.2 mgr. CO_2.
99.5 mgr. „ 26.1 c.c. Az (20°, 757.5 m.m.)
169.8 mgr. „ 133.6 mgr. AgCl.
Trouvé: 25.98 % C, 7.06 % H, 17.56 % O, 29.93 % Az et 19.27 % Cl.
Calculé pour $C_4H_{13}O_2Az_4Cl$: 26.02 % C, 7.04 % H, 17.35 % O, 30.35 % Az et 19.24 % Cl.

Le corps est très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool méthylique bouillant. A 100° il dégage de l'ammoniaque: l'eau bouillante le décompose en ammoniaque et en chlorhydrate de l'iminodiacétamide. Par chauffage dans un courant d'air sec à 120—130° toute l'ammoniaque s'en va: 1.8177 gr. perdirent 167.9 mgr., c.-à.-d. 9.23 %; calculé 9.21 % pour une molécule d'ammoniaque. Le résidu avait le point de

décomp. à 255°, sous carbonisation, et la teneur en chlore exigée par le chlorhydrate de la diamide:

197.5 mgr. donnèrent 166.1 mgr. AgCl.

Trouvé: 20.81 % Cl.

Calculé: 21.20 % Cl.

Il est assez remarquable que dans la préparation, après quelques jours, à côté des cristaux mentionnés, vont se déposer aussi ceux d'iminodiacétamide, tout à fait exempts d'halogène, et à point de fus. exactement 143°. Il faut donc distinguer deux modes de dissociation, que peut subir le chlorhydrate d'ammoniaque et d'iminodiacétamide: 1°. à la température ordinaire, sous l'influence d'un excès d'ammoniaque en chlorhydrate d'ammonium et diamide, 2°. à température élevée, où se volatilise le composant le plus volatil, en ammoniaque et chlorhydrate de la diamide.

Selon la notation de M. Werner, on pourrait représenter ces réactions de la manière suivante:

$$\left[\begin{matrix} AzH_3 \\ AzH(CH_2CO AzH_2)_2 \end{matrix}\right] \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} AzH_3 + Cl\,[H \ldots . AzH(CH_2CO AzH_2)_2] \\ AzH(CH_2CO AzH_2)_2 + Cl\,[H \ldots . AzH_3] \end{matrix}$$

Iminodiacétimide $HAz < \begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix} > AzH.$

Préparation: Si l'on chauffe un des trois corps suivants: le sel d'ammonium, la monamide ou la diamide de l'acide iminodiacétique à son point de décomposition, sous une pression réduite à 15 m.m., dans un ballon dont on ne plonge qu'une partie dans un bain d'huile, on s'aperçoit bientôt d'une sublimation de petites aiguilles blanches aux parois froides du ballon, tandis que l'eau, qui s'est produite, se montre en gouttes dans le tube abducteur. C'est le cas pour les deux premiers corps: dans celui du troisième la même sublimation se présente, mais au lieu de l'eau, dont on ne voit pas de trace, une forte odeur d'ammoniaque s'observe. Ce troisième cas doit être représenté d'une manière tout analogue aux deux autres:

$$HAz < \begin{matrix} CH_2-COAzH_2 \\ CH_2-COAzH_2 \end{matrix} \longrightarrow HAz < \begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix} > AzH + AzH_3.$$

Quant an résidu, il se distingue des précédents parce que la carbonisation n'est qu'insignifiante: le chapitre II nous fera connaître la combinaison intéressante, qui peut en être séparée.

De la dernière façon j'ai pu obtenir l'imide avec un rendement de ± 20 %; pour les détails de cette préparation voir ma thèse pg. 71.

Analyse:
96.4 mgr. donnèrent 20.25 c.c. Az (16° Cels., 772.7 m.m.)
104.0 mgr. „ 160.0 mgr. CO_2 et 47.4 mgr. H_2O.
Trouvé: 24,8 % Az, 42.00 % C, 5.07 % H.
Calculé pour $C_4H_6O_2Az_2$: 24.6 % Az, 42.11 % C, 5.26 % H.

Propriétés: Le corps est assez soluble dans l'eau, et moins dans l'alcool méthylique; le produit de la sublimation est recristallisé dans cet alcool bouillant. P. de décomp. à 200°—205° sous carbonisation. La solution aqueuse montre une réaction très peu alcaline; le groupement imide, d'un caractère acide, neutralise partiellement l'imine, évidemment basique.

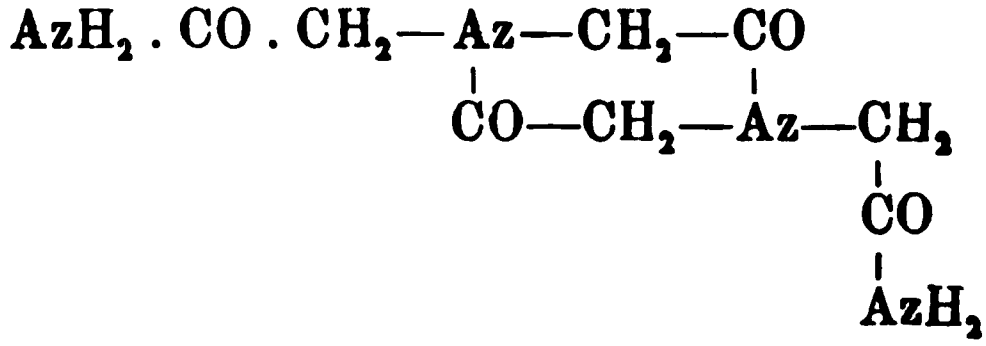
CHAPITRE II.

Combinaisons nées par substitution de l'hydrogène du groupe imine de l'acide iminodiacétique.

Première Partie.

Combinaisons nées par réaction intermoléculaire.

1.4. Dicétopipérazine. Az. diacétamide



Préparation: Voilà le corps intéressant, polymère de l'imide, qui est isolé du résidu (voir pg. 306) par extraction par de l'eau bouillante, et obtenu en petites aiguilles lui-

santes, après quelques recristallisations, en ajoutant du charbon animal.

Propriétés: P. de décomp. 303—305° sous carbonisation, soluble seulement dans l'eau; d'une résistance parfaite contre cet agent. Les alcalis dilués au contraire en dégagent de l'ammoniaque en formant le sel alcalin d'un acide, dont la composition est $C_8H_{10}O_6Az_2$, formé suivant l'équation $C_8H_{12}O_4Az_4 + 2\,H_2O \rightarrow C_8H_{10}O_6Az_2 + 2\,AzH_3$. Le même acide est produit par l'action de l'acide chlorhydrique aqueux concentré sur l'amide. L'éther-sel diéthylique de cet acide (voir plus loin) donne l'amide sous l'influence d'une solution alcoolique d'ammoniaque. Ayant trouvé pour cet éther-sel par analyse et détermination du poids moléculaire la formule $C_{12}H_{18}O_6Az_2$, celle de l'amide et de l'acide en découlent. Leur poids moléculaire ne fut point déterminé faute de dissolvant convenable.

La diamide a un caractère basique, car la solubilité dans les solutions diluées d'acides est très grande, contrairement à celle dans l'eau froide et dans les solutions alcalines, où elle n'est que faible. Cependant le tournesol n'indique pas ce caractère.

Analyse:

188.6 mgr. donnèrent 89.4 mgr. H_2O et 288.5 mgr. CO_2.

142.7 mgr. . 30.2 c.c. azote (14.5°, 748 m.m.)

Trouvé: 5.27 % H, 41.73 % C, 24.5 % Az.

Calculé pour $C_8H_{12}O_4Az_4$: 5.26 % H, 42.11 % C, 24.6 % Az.

Acide 1.4.dicétopipérazine.Az.diacétique

$$\begin{array}{l} COOH\,.\,CH_2\,.\,Az—CH_2—CO \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad CO—CH_2—Az \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad CH_2-COOH. \end{array}$$

Préparation: Obtenu du corps précédent par hydrolyse sous l'influence, soit d'alcalis, soit d'acides. On chauffe la diamide avec une solution de baryte en excès et, le dégagement d'ammoniaque terminé, on ajoute une quantité d'acide sulfurique, équivalente à la baryte, on filtre du

Ba SO_4 formé, et évapore la solution; l'acide se sépare en beaux cristaux clairs.

Ou bien on dissout la diamide dans de l'acide chlorhydrique aqueux concentré (aussi peu que possible) et l'on chauffe au bain-marie pendant quelques minutes; après refroidissement le liquide se remplit de cristaux; après séparation à la trompe et lavage, et après une recristallisation dans l'eau, la substance est exempte de chlore; la solution-mère, évaporée, ne dépose que du chlorure d'ammonium. Rendement presque théorique.

Propriétés: P. de décomp. 280—290° sous carbonisation: soluble seulement dans l'eau, surtout à chaud, avec une réaction fortement acide, non seulement envers le tournesol, mais aussi envers le congo. Cette solution dissout les carbonates des métaux, en dégageant vivement l'acide carbonique. Si par ces propriétés ce corps ressemble à l'acide iminodiacétique, il en diffère par l'absence de qualités basiques: la solubilité dans les acides minéraux étendus ne diffère guère de celle dans l'eau; pas trace non plus d'une combinaison chlorhydrique:

Analyse:

230.0 mgr. donnèrent 90,2 mgr. H_2O et 352.9 mgr. CO_2.
195.6 mgr. „ 21.05 mgr. azote (757.8 m.m., 14.9°).

Trouvé: 4.34% H 41.68% C 12.5% Az.
Calculé pour $C_8H_{10}O_6Az_2$: 4.34% H 41.73% C 12.2% Az.

Une propriété très remarquable de ce corps est sa stabilité extraordinaire. Tandis que les dicétopipérazines (Az) substituées, mentionnées dans la littérature [1]), ouvrent leur cycle sous l'influence d'alcalis, notre acide ne fut point attaqué par chauffage avec une solution de potasse caustique dans de l'alcool méthylique, pendant des heures, au bain-marie. La même différence existe entre notre diamide et son isomère: la 1.4 dicétopipérazine-c-diacétamide, préparée par M. Fischer [2]).

---

[1]) Ber. 21 pg. 1662. Bischoff.
J. f. pr. Ch. 40 pg. 428; 41 pg. 80, Abenius.

[2]) Ber. 37 pg. 4601.

Cette dernière, sous l'influence d'alcali, se scinde et donne deux molécules de sel asparaginique, tandis qu'un excès d'alcali, après avois chassé l'ammoniaque des fonctions d'amide, n'influence plus du tout le cycle de la dicétopipérazine substituée à l'azote.

Cette même stabilité se montre envers des agents oxydants. L'acide chromique fournit à Abenius (l.c.) des pipérazines, contenant le groupe céto. Notre acide n'avait aucune action sur une solution bouillante d'acide chromique dans de l'acide acétique: pas de coloration en vert. Même en y ajoutant de l'acide sulfurique, ancune réaction ne se montra; le corps fut regagné inaltéré.

Si l'acide est dissous dans de l'ammoniaque aqueuse en excès, et qu'on évapore cette solution, de petites plaquettes, luisantes comme de la soie, se présentent. C'est le sel diammonique:

Analyse (après dessèchement à 100°):

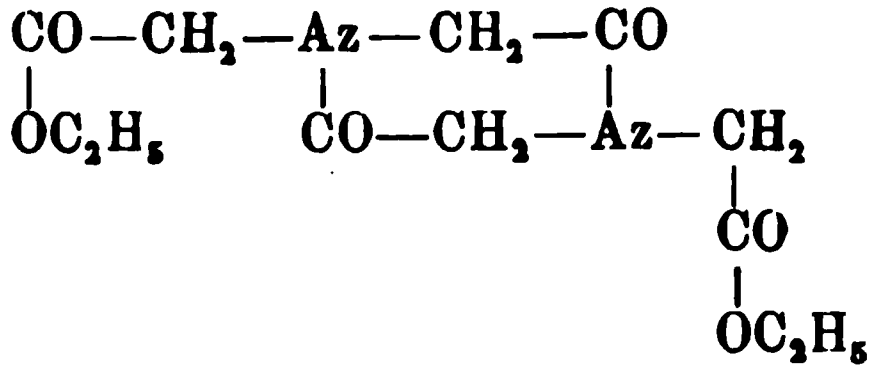
135.8 mgr. donnèrent 24.8 c.c. azote (761.5 mgr., 21.5°).

Trouvé: 20.8 % Az.

Calculé pour $C_8H_{16}O_6Az_4$: 21.2 % Az.

Le sel a donc perdu un peu d'ammoniaque, soit par la recristallisation, soit par le desséchement à 100°.

1.4. Dicétopipérazine.Az. diacétate diéthylique



Préparation. Pendant quelques heures on fait passer de l'acide chlorhydrique sec par de l'alcool éthylique absolu, dans lequel l'acide 1.4. dicétopipérazine-diacétique, séché et pulvérisé, se trouve en suspension. On chauffe au bain-marie, et quand la dissolution est complète, on évapore et recristallise dans du chloroforme ou du benzène, en ajoutant de l'essence de pétrole.

Propriétés. Cet éther-sel a un p. de fus. de 79—80°, et se dissout dans l'eau et les dissolvants organiques ordinaires, excepté la ligroïne et l'éther éthylique. Il est enclin à former une combinaison avec de l'acide chlorhydrique, très peu stable il est vrai, et très hygroscopique (comme le font beaucoup de corps qui contiennent la fonction d'amide), ce qui rend difficile la préparation de bons cristaux purs. La production d'amide par l'ammoniaque a déjà été mentionnée.

Analyse:
187.3 mgr. donnèrent 107.1 mgr. H_2O et 350.1 mgr. CO_2.
172.0 mgr. „ 14.85 c.c. Az (764.5 m.m., 21.0°).
Trouvé: 6.35% H, 50.9% C, 9.8% Az,
Calculé pour $C_{12}H_{18}O_6Az_2$: 6.30% H, 50.4% C, 9.8% Az.

Poids moléculaire (Landsberger): Elévation du p. d'ébull. de 14.7 gr. de benzène par 227.5 mgr.: 0.14°.
Calculé 286; trouvé 288.

DEUXIÈME PARTIE.

Introduction du groupement —CO—R.

Tandis que l'acide iminodiacétique est inaccessible à cette introduction, son éther-sel diméthylique et son dinitrile réagissent très vivement envers des agents qui effectuent une telle réaction. Comme exemples j'ai choisi l'anhydride acétique, le chloroformiate méthylique et le phosgène, en introduisant de cette manière les groupes —CO—CH_3, —CO . OCH_3 et —CO—Cl ou —CO—.

Action de l'anhydride acétique:

Acétyliminodiacétonitrile
$CH_3 . CO . Az(CH_2—CAz)_2$.

Préparation: Un mélange d'iminodiacétonitrile avec quatre ou cinq fois son poids d'anhydride acétique s'échauffe spontanément après quelques minutes. Après refroidissement

on distille l'anhydride en excès, ainsi que l'acide acétique formé, à pression réduite; puis, à 227° (16 m.m.), une huile épaisse passe.

Analyse de cette huile:
199.5 mgr. donnèrent 380.8 mgr. CO_2 et 94.6 mgr. H_2O.
97.8 mgr. „ 26.3 c.c. azote (767 m.m., 22°).
Trouvé: 30.73% Az, 52.07% C, 5.26% H.
Calculé pour $C_6H_7OAz_3$: 30.66% Az, 52.55% C, 5.11% H.

Propriétés: Bien que le corps ait l'air de se trouver loin au-dessous de son point de fusion, je n'ai pu obtenir de cristaux. Par ses deux groupes —CAz on peut l'hydrolyser, comme le nitrile de l'acide iminodiacétique lui-même, aussi bien par des acides que par des alcalis. L'acide correspondant n'en était pourtant pas le produit, parce que le lien entre CH_3CO— et l'imine est trop faible pour résister à cette réaction: l'acide acétique fut mis en liberté, et l'on obtint l'acide iminodiacétique. Ce n'est qu'en modérant la réaction de l'acide chlorhydrique aqueux par de la glace, qu'on peut arrêter la réaction au produit intermédiaire, à signaler plus loin, la diamide acétylée.

Acétyliminodiacétate diméthylique
$CH_3CO—Az(CH_2COOCH_3)_2$.

L'iminodiacétate diméthylique réagit avec un excès d'anhydride acétique de la même manière que le dinitrile. Après l'échauffement spontané on distille l'anhydride en excès et l'acide acétique formé; le reste peut être distillé sous pression réduite; cependant il se solidifie après quelques instants; cette masse est recristallisée dans du chloroforme et de l'essence de pétrole. Elle montre un p. de fus. de $83^1/_2$—84°, et est le dérivé acétylé, obtenu en rendement théorique.

On peut le purifier aussi par une distillation sous pression réduite: p. d'ébull. 184—185° (15 m.m.)

Analyse :

131.6 mgr. donnèrent 226.9 mgr. CO_2 et 73.8 mgr. H_2O.
389.8 mgr. „ 23.7 c.c. azote (757 m.m., 21°).

Trouvé : 6.9 % Az, 47.04 % C, 6.23 % H
Calculé pour $C_8H_{13}O_5Az$: 6.4 % Az, 47.29 % C, 6.40 % H.

La saponification de cet éther-sel ne m'a pas non plus fourni l'acide correspondant : cependant, si tout excès de baryte était évité, et si la réaction avait lieu à froid (2 gr. d'éther acétylé dans 20 c.c. d'eau avec 2.6 gr. de baryte), l'odeur d'acide acétique n'était point perceptible, lorsqu'on ajouta de l'acide sulfurique. Toute la baryte étant éloignée, et la solution évaporée, point de cristaux ne se sont présentés. Sans doute on aura eu à faire à une solution de l'acide acétylé plus ou moins pur.

Des sels de barium et de cuivre, préparés de cette solution, avaient une teneur en métal variable, mais voisine de la valeur exigée. Une solution alcoolique d'ammoniaque transforme quantitativement cet éther-sel en diamide acétylée.

Acétyliminodiacétamide
$CH_3 . CO . Az(CH_2 . COAzH_2)_2$.

Lorsqu'on dissout 2 gr. du corps précédent dans de l'alcool méthylique saturé d'ammoniaque à 0°, on retrouve après une journée le liquide rempli de petites aiguilles luisantes, au p. de décomp. ± 203° et dont l'analyse fournit (sans recristallisation précédente) :

141.6 mgr. donnèrent 215.6 mgr. CO_2 et 78.0 mgr. H_2O.
114.7 mgr. „ 24.75 c c. azote (764 m.m. et 21.1°).

Calculé pour $C_6H_{11}O_3Az_3$: 24.27 % Az, 41.62 % C, 6.36 % H.
Trouvé : 24.51 % Az, 41.80 % C, 6.17 % H.

Le rendement est de 1.6 gr. au lieu de 1.7 gr.

Le même corps est obtenu du nitrile par hydrolyse modérée avec de l'acide chlorhydrique concentré ; mais alors une recristallisation dans de l'alcool méthylique doit débarrasser le produit du chlorhydrate de l'acide iminodiacétique, qui s'est formé aussi dans cette réaction. Et un troisième corps se forme

en outre: le chlorhydrate de la diamide acétylée. Dans cette combinaison l'acide chlorhydrique est si faiblement lié, qu'il s'en va à l'air humide, si la matière est placée sur une assiette poreuse. Un dosage d'azote du corps exempt d'halogène et avec un point de décomposition de 203° le démontrèrent:

128.9 m.gr. donnerènt 27.3 c.c. Az(764 m.m., 19.5°).
Trouvé: 24.29 %
Calculé: 24.27 %

On l'obtient à l'état pur, si l'on dissout la diamide acétylée dans très peu d'acide chlorhydrique aqueux; après peu de temps le liquide est rempli d'une masse blanche, qu'on sèche sur de l'acide sulfurique. Dosage du chlore: 54.8 m.gr. donnèrent 37.7 m.gr. AgCl. Trouvé 17.1 % Cl, calculé 17.0 % Cl pour $HCl \cdot CH_3CO \cdot Az(CH_2 \cdot COAzH_2)_2$, le chlorhydrate d'acétyl-iminodiacétamide. Dans ce corps l'ensemble des trois fonctions d'amide effectue la formation d'un chlorhydrate, qui est stable vis à vis de l'acide chlorhydrique aqueux.

La diamide acétylée est soluble dans l'eau et dans l'alcool méthylique bouillants. Si on la chauffe à son point de décomposition, de l'ammoniaque se dégage assez vivement; le résidu se carbonise totalement. Je n'ai pas tâché d'en isoler un composé; peut-être que l'imide acétylée pourrait se former.

Action du chloroformiate méthylique:

Carboxyméthyl-iminodiacétonitrile
$CH_3O \cdot CO \cdot Az(CH_2CAz)_2$.

Préparation: On ajoute à une molécule d'iminodiacétonitrile, en supension dans peu d'eau, tour à tour du $ClCOOCH_3$ et du K_2CO_3, jusqu'à une, resp. une demi-molécule. Le nitrile iminodiacétique entre en solution, celui de l'acide carboxyméthyl-iminodiacétique se sépare en couche huileuse au fond du vase.

Après quelques heures l'odeur de l'éther chloroformique a disparu, et l'huile s'est solidifiée: on lave la masse cris-

talline, et on la recristallise dans du chloroforme en ajoutant de la ligroïne. Une recristallisation dans l'alcool méthylique la purifie complètement.

Propriétés: P. de fusion 63—64°. Soluble dans plusieurs des dissolvants organiques ordinaires, excepté l'essence de pétrole. On peut la distiller sous pression réduite à 189° (15 m.m.), mais non sans carbonisation partielle.

Analyse:

125.8 m.gr. donnèrent 30.65 c c. azote (763.5 m.m., 21°).
133.5 m.gr. , 230.0 m.gr. CO_2 et 53.7 m.gr. H_2O.

Trouvé: 27.7 % Az, 47.00 % C, et 4.47 % H.

Calculé pour $C_6H_7O_2Az_3$: 27.5 % Az, 47.06 % C, 4.57 % H.

Par ébullition avec une solution de baryte en excès, l'hydrolyse va trop loin (comme dans le cas du nitrile acétylé, et l'on obtient un mélange d'acide iminodiacétique et d'acide carboxyméthyl-iminodiacétique. L'acide chlorhydrique concentré agit d'une manière beaucoup moins vive, et fournit presque exclusivement la diamide carboxyméthylée.

Carboxyméthyl-iminodiacétate diméthylique $CH_3OCO . Az(CH_2COOCH_3)_2$.

Ce corps fut obtenu de la même manière que la combinaison précédente en employant l'iminodiacétate diméthylique. Seulement le produit ne fut pas obtenu à l'état solide, mais comme huile épaisse. Après dessèchement (en solution chloroformique sur du sulfate de soude) on la distille sous pression réduite. Rendement presque théorique.

Analyse:

285.0 m.gr. donnèrent 17.15 c.c. azote 762.3 m.m., 19°).
180.0 m.gr. , 97.2 m.gr. H_2O et 287.4 m.gr. CO_2.

Trouvé: 6.00 % H, 43.55 % C, 6.4 % Az.

Calculé pour $C_8H_{13}O_6Az$: 5.94 % H, 43.84 % C, 6.9 % Az.

Le corps est soluble dans plusieurs dissolvants organiques, excepté la ligroïne. P. d'ébullition 167° (15 m.M.). La saponification par de la baryte en quantité équivalente et à froid fournit ici l'acide correspondant; l'ammoniaque en solution alcoolique le change en diamide.

Carboxyméthyl-iminodiacétamide
$CH_3O.CO.Az(CH_2.COAzH_2)_2$.

Elle est obtenue de deux manières, déjà mentionnées: par l'ammoniaque et l'éther précédent, ou par hydrolyse du nitrile carboxyméthylé par de l'acide chlorhydrique concentré. Le rendement est également satisfaisant dans les deux cas: dans le dernier la réaction s'arrête nettement à la diamide sans formation d'autres produits, comme en donna le nitrile acétylé. On verse un volume d'acide chlorhydrique aqueux concentré sur un volume égal de nitrile carboxyméthylé: les liquides se dissolvent sous échauffement spontané mais sans la moindre coloration; après quelques heures se montre la diamide: petites aiguilles blanches, p. de déc. ± 212°, avec dégagement d'ammoniaque et carbonisation. Un chlorhydrate, quelque peu stable, ne fut pas obtenu.

Analyse:

190.0 mgr. donnèrent 37.0 c.c. azote (758 mM., 20°).
133.7 mgr. „ 185.3 mgr. CO_2 et 67.9 mgr. H_2O.
Trouvé: 22.2 % Az, 37.80 % C, et 5.65 % H.
Calculé pour $C_6H_{11}O_4Az_3$: 22.2 % Az, 38.09 % C, et 5.82 % H.

Le groupe $CH_3O.CO.AzR_2$ se montre beaucoup plus résistant vis à vis des agents saponifiants ou producteurs d'amides que les deux fonctions d'éther dans les carboxyles de $CH_3O.CO.Az(CH_2COOCH_3)_2$, comme le prouve la naissance de l'acide, resp. de la diamide carboxyméthylée. Même si la diamide était chauffée en solution alcoolique, saturée d'ammoniaque à 100° pendant six heures, elle était regagnée inaltérée, seulement un peu carbonisée; on ne trouva pas de trace d'un dérivé de l'urée.

Acide carboxyméthyl-iminodiacétique
$CH_3OCO.Az(CH_2COOH)_2$.

Si l'on traite le carboxyméthyl-iminodiacétate diméthylique par une solution de baryte en excès au bain-marie, on peut, après avoir précipité le barium par de l'acide

sulfurique, séparer de l'acide iminodiacétique de la solution évaporée, en ajoutant de l'alcool éthylique. Ce qui reste en solution c'est l'acide carboxyméthylé. Celui-ci est le seul produit de la réaction, si l'on évite tout excès de baryte, et qu'on saponifie à froid. La solution exempte de barium est évaporée pour la plus grande partie dans un dessiccateur avec de l'acide sulfurique; des cristaux durs et clairs se déposent: p. de fus. 123°.

Analyse:

177.6 mgr. donnèrent 11.45 c.c. azote (17.5°, 761.3 m.m.).

144.8 mgr. „ 198.0 mgr. CO_2 et 55.7 mgr. H_2O.

Trouvé: 4.30 % H, 37.30 % C et 7.46 % Az.

Calculé pour $C_6H_9O_6Az$: 4.71 % H, 37.69 % C et 7.33 % Az.

L'acide se dissout beaucoup dans l'eau, moins dans l'alcool éthylique; d'autres dissolvants ne furent par trouvés. La solution aqueuse est d'une réaction acide envers le le tournesol et le papier congo, les carbonates s'y dissolvent avec un vif dégagement d'acide carbonique. Par le carbonate de cuivre on obtient des cristaux bleus de ciel.

Dosage du Cu:

118.7 mgr. donnèrent 34.9 mgr. CuO.

Trouvé: 23.8 % Cu.

Calculé pour $CH_3O.CO.Az.(CH_2COO)_2Cu + H_2O$: 23.6 % Cu.

Le sel de barium montre la même teneur d'une molécule d'eau.

Dosage du Ba:

243.9 mgr. donnèrent 165.0 mgr. $BaSO_4$.

381.8 mgr. „ 259.6 „ „

Trouvé: 39.8 et 40.0 % Ba.

Calculé pour $CH_3O.CO.Az(CH_2COO)_2Ba + H_2O$: 39.8 % Ba.

Action du phosgène.

Le phosgène est capable de réagir avec une, ou avec deux molécules d'une amine secondaire. Aussi deux combinaisons se sont-elles formées, lorsqu'on faisait réagir le phosgène sur l'iminodiacétate diméthylique: dans le cas du nitrile je n'ai pu en isoler qu'une seule, celle à deux molécules d'imine.

Chloroformyl-iminodiacétate diméthylique $Cl.CO.Az(CH_2COOCH_3)_2$.

Si l'on ajoute une solution de deux molécules d'iminodiacétate diméthylique dans l'éther absolu, à une solution dans le même dissolvant d'une molécule de phosgène, l'odeur de ce dernier corps disparaît après quelques instants, tandis que la moitié de l'iminodiacétate est précipitée comme chlorhydrate. Selon l'équation $2\,HAzR_2 + COCl_2 = Cl.CO.AzR_2 + HCl.HAzR_2$ la combinaison chloroformylique se forme avec un rendement presque théorique; on n'a qu'à filtrer du chlorhydrate, et à évaporer l'éther; des cristaux blancs se déposent, que l'on recristallise dans du chloroforme. P. de fus. 74°. Solubles dans divers dissolvants organiques, à l'exception de la ligroïne.

Analyse:

181.0 mgr. donnèrent 9.7 c.c. azote (19.5°, 770.5 m.m.)
236.1 mgr. „ 12.85 „ „ (19.0°, 770.5 m.m.)
210.1 mgr. „ 292.3 mgr. CO_2 et 87.2 mgr. H_2O.
213.6 mgr. „ 136,5 mgr. AgCl.

Trouvé: 6.23 % et 6.34 % Az, 38.00 % C, 4.6 % H et 15.1 % Cl.

Calculé pour $C_7H_{10}O_5AzCl$: 6.26 % Az, 38.48 % C, 4.5 % H et 14.9 % Cl.

L'eau dissout cette combinaison en l'hydrolysant; à froid il se forme peu de précipité par l'azotate d'argent; en bouillant on le voit augmenter très vite. Le dosage du chlore est fait par traitement avec de l'alcali étendu; on acidule par de l'acide nitrique et dose le chlore comme d'ordinaire. Quant à l'action de l'ammoniaque sur ce corps, comparez Chap. III.

Carbonyldi-iminodiacétate diméthylique $CO\{Az(CH_2COOCH_3)_2\}_2$.

Si la proportion de l'iminodiacétate et du phosgène, qui doivent réagir ensemble, est prise quatre sur un, et que l'on ajoute inversement la solution du phosgène à celle de l'acétate, une tout autre réaction a lieu, à savoir $4\,HAzR_2 + COCl_2 = CO(AzR_2)_2 + 2\,HCl.HAzR_2$.

On filtre du chlorhydrate: les cristaux blancs, qui se forment par l'évaporation de l'éther, ont l'éclat de la soie; ce sont de belles aiguilles, p. de fus. 88-89°, tout à fait exemptes d'halogène.

Analyse:
124.5 mgr. donnèrent 9.2 c.c. azote (17.7°, 764.8 m.m.).
121.2 mgr. „ 57.5 mgr. H_2O et 198.5 mgr. CO_2.
Trouvé: 8.5 % Az, 5.30 % H et 44.67 % C.
Calculé pour $C_{13}H_{20}O_9Az_2$: 8.1 % Az, 57.3 % H et 44.83 % C.

Le corps est soluble dans plusieurs dissolvants organiques, excepté la ligroïne. Par saponification je n'ai pu isoler à l'état pur l'acide tétrabasique correspondant; en traitant à froid par une quantité équivalente de baryte en solution aqueuse j'ai obtenu de l'acide iminodiacétique. Toutefois, en traitant par de l'acide chlorhydrique concentré, j'ai isolé un corps qui se sépara de la solution; il se trouvait tout à fait exempt de chlore, et se décomposait à plus de 300°; le reste s'était combiné à l'acide chlorhydrique, en formant le chlorhydrate de l'acide iminodiacétique au p. de déc. ± 250°. Malheureusement la quantité de ce corps était trop minime pour des recherches plus approfondies; l'analyse seule n'est pas décisive, parce que la composition de l'acide tétrabasique et celle de l'acide iminodiacétique ne diffèrent pas assez.

L'action de l'ammoniaque fournit l'amide correspondante.

Carbonyldi-iminodiacétamide
$CO\{Az(CH_2COAzH_2)_2\}_2$.

On dissout le carbonyldi-iminodiacétate diméthylique dans de l'alcool saturé d'ammoniaque; après une journée la tétramide s'est déposée en aiguilles blanches.

Analyse:
103.2 mgr. donnèrent 25.7 c.c. azote (762.7 m.m., 16°).
124.0 mgr. „ 64.2 mgr. H_2O et 169.1 mgr. CO_2.
Trouvé: 29.1 % Az, 37.20 % C et 5.59 % H.
Calculé pour $C_9H_{16}O_5Az_4$: 29.2 % Az, 37.50 % C et 5.48 % H.

Le corps est soluble seulement dans l'eau chaude; après refroidissement la solution dépose de petits blocs clairs. Il se brunit à ± 230°, et se décompose à ± 250°.

Carbonyldi-iminodiacétonitrile

$$CO\{Az(CH_2CAz)_2\}_2.$$

On ajoute à une suspension de l'iminodiacétonitrile dans de l'éther sec une solution de phosgène, 1 mol. du dernier sur 4 du nitrile. Après quelques jours l'odeur du phosgène a disparu: on évapore l'éther, on traite quelques fois par du chloroforme bouillant (voir plus loin), puis par de l'eau froide (qui dissout le chlorhydrate de l'iminodiacétonitrile); le résidu est dissous dans de l'eau bouillante et purifié par du charbon animal; après refroidissement il se dépose en feuilles blanches à p. de fus. 155°.

Analyse:

68.4 mgr. donnèrent 23.7 c.c. azote (17.5°, 748.3 m.m.).
130.6 mgr. „ 238.7 mgr. CO_2 et 42.8 m.m. H_2O.

Trouvé: 39.1% Az, 49.86% C et 3.65% H.
Calculé pour $C_9H_8OAz_5$: 38.9% Az, 50.00% C et 3.70% H.

L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique ou par les alcalis ne laisse pas intact le groupe CO: le liquide se colore, il se dégage du gaz et il se forme des produits contenant du chlore, même après recristallisation dans l'eau (chlorhydrate de l'acide iminodiacétique et de sa diamide).

Le corps, isolé par l'extraction par du chloroforme bouillant, m'est parfaitement clair quant à sa composition, mais sa constitution m'est restée obscure.

Analyse:

171.1 mgr. donnèrent 61.0 c.c. azote (761 m.m., 18.5°).
89.3 „ „ 32.25 c.c. „ (762 m.m., 19.5°).
158.1 „ „ 310.4 mgr. CO_2 et 71.4 mgr. H_2O.
151.0 „ „ 297.1 „ „ „ 69.7 „ „

Trouvé: 41.3% et 41.5% Az, 53.55% et 53,66% C, 5.02% et 5.13% H.
D'où l'on calcule $C_9H_{10}Az_6$, qui exige: 41.6% Az, 53.50% C et 4.95% H.

Une détermination du poids moléculaire selon LANDSBERGER dans de l'alcool éthylique donna 214 et 191, calculé pour $C_9H_{10}Az_6$: 202.

Le corps ne contient donc pas d'oxygène: on pourrait se figurer la structure $CH_2\{Az(CH_2CAz)\}_2$, à laquelle répond le dosage de l'azote, mis en liberté par l'hydrolyse sous l'influence d'alcalis: 136.4 mgr. donnèrent une quantité d'ammoniaque neutralisant 28 c.c. d'acide sulfurique, contenant 4.7 m.gr. mol. par litre. Trouvé 3.9 mol. AzH_3 sur 1 mol. $C_9H_{10}A_6$; calculé pour $CH_2\{Az(CH_2CAz)_2\}_2$: 4 mol. AzH_3.

Je n'ai aucune idée, comment un tel corps a pu naître une étude approfondie sera de rigueur.

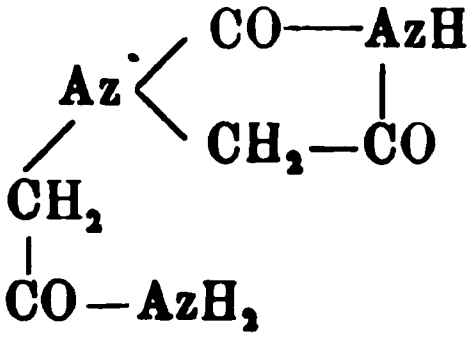
CHAPITRE III.

Action de l'ammoniaque sur le chloroformylimino-diacétate diméthylique et le carboxyméthylimino-diacétonitrile.

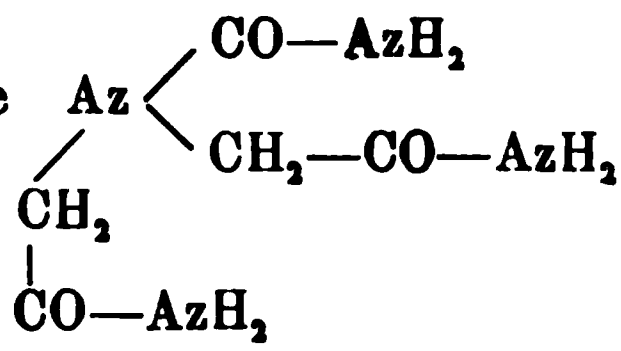
En traitant le corps $Cl.CO.Az(CH_2COOCH_3)_2$ par de l'ammoniaque en solution alcoolique, on obtient une combinaison qui peut être représentée par $AzH_3.CO.Az(CH_2COAzH_2)_2$ moins une mol. d'ammoniaque.

Ce même corps $C_5H_7O_3Az_3$ fut obtenu de la manière suivante: $CH_3O.CO.Az(CH_2CAz)_2$ (chap. II 2e partie), traité par de l'ammoniaque en solution alcoolique, fournit un produit qui, dans de l'eau bouillante, dégage beaucoup d'ammoniaque en se dissolvant. Après refroidissement cette solution dépose des cristaux d'un corps assez stable, dont la composition est $C_5H_8O_2Az_4$. Cette combinaison peut former un chlorhydrate, stable vis à vis de l'eau, $C_5H_8O_2Az_4.HCl$ qui perd aisément une molécule d'ammoniaque, en formant pas hydrolyse: $C_5H_8O_2Az_4.HCl + H_2O \rightarrow C_5H_7O_3Az_3 + AzH_4Cl$; le produit est le corps, cité déjà plus haut (pg. 320). Il a été obtenu encore d'une troisième manière. L'hydrolyse de $C_5H_8O_2Az_4.HCl$ peut aller plus loin; par un excès d'acide chlorhydrique concentré une plus grande quantité d'ammoniaque est éliminée et il reste, mélangé au

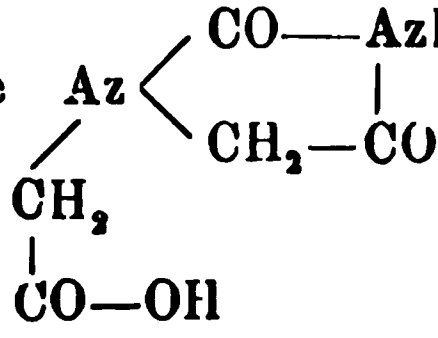
chlorure d'ammonium formé, un corps qu'on n'en peut séparer comme tel, mais qu'on peut éthérifier, parce qu'il est acide, et isoler alors par extraction par du chloroforme. A l'aide d'alcool éthylique se forme la combinaison $C_7H_{10}O_4Az_2$, par de l'alcool méthylique le corps $C_6H_8O_4Az_2$; la détermination du poids moléculaire du premier a fourni le nombre 173, calculé 186; il correspond donc à la formule empirique employée. L'éther éthylique est saponifié à l'aide de baryte et donne l'acide $C_5H_6O_4Az_2$, évidemment monobasique; par de l'ammoniaque en solution alcoolique ou même aqueuse l'éther-sel forme une monamide $C_5H_7O_3Az_3$, et cette monamide est identique au corps, signalé déjà deux fois (pg. 320). La structure du corps peut être représentée par la formule



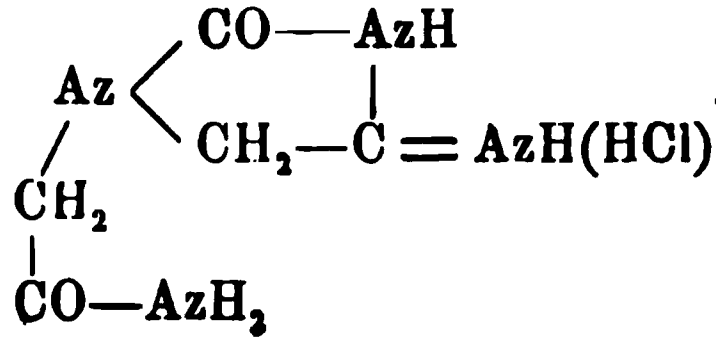
, qui rend compte de ce qu'il provient du corps primaire



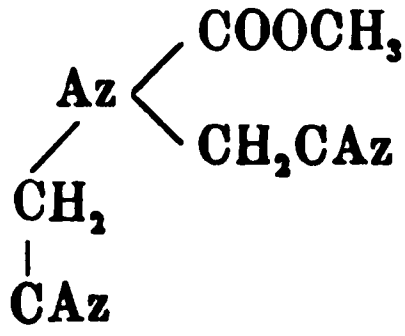
(voir la première préparation signalée) par la perte d'une molécule d'ammoniaque, et qui représente en effet une monamide d'un acide monobasique

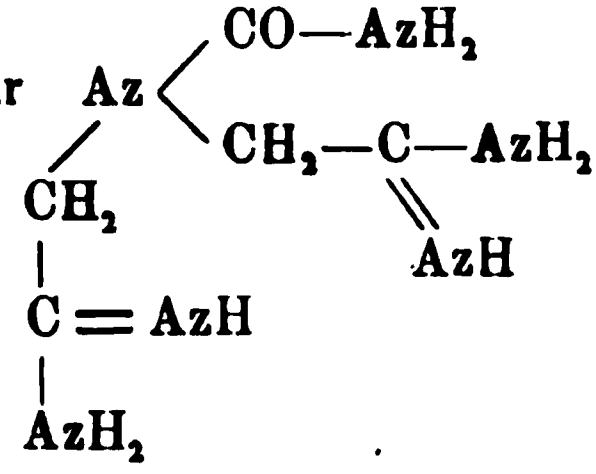


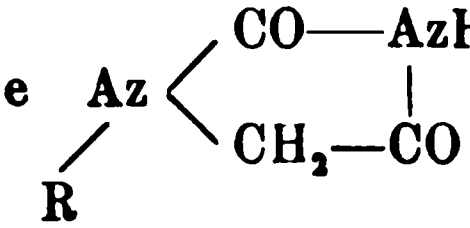
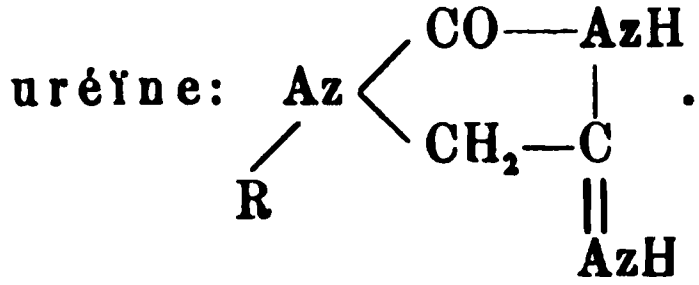
. Le corps, dont cette amide est née par hydrolyse, en échangeant une molécule de AzH_3 par H_2O, et qui se combine à une molécule de HCl, peut être représenté par

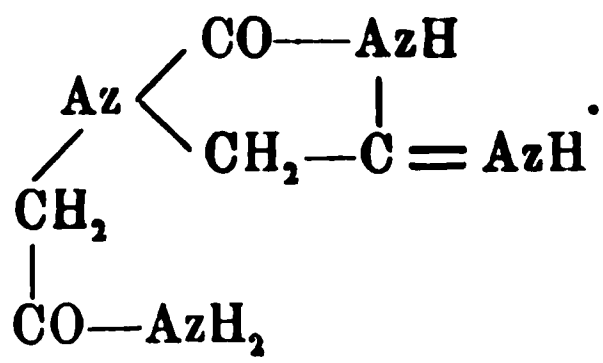


. Cette

combinaison provient sous perte d'ammoniaque du corps, qu'on obtient de  dans le traitement par

de l'ammoniaque alcoolique, et qu'on peut représenter par  .

Par ces opérations il s'est donc formé des dérivés de l'hydantoïne  et de l'iminoéthylène-uréïne:  .

1. Iminoéthylène-uréïne-3-acétamide  .

Préparation: On dissout $CH_3O . CO . Az(CH_2CAz)_2$ dans de l'alcool saturé d'ammoniaque à 15° et le laisse à cette température pendant quelques jours dans un ballon fermé; puis on évapore dans une capsule à la même température. La solution qui a pris une teinte rouge-brun dépose une masse cristalline, qu'on filtre à la trompe et lave par un peu d'eau froide; puis on dissout dans de l'eau bouillante en ajoutant

du charbon animal; on chauffe jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniaque soit fini, filtre et laisse refroidir. La masse cristalline, qui se dépose, est recristallisée plusieurs fois, et purifiée à l'aide de charbon; elle est obtenue enfin en petites aiguilles blanches.

Propriétés. Point de déc. 245°; soluble seulement dans de l'eau bouillante; aucune réaction sur le tournesol n'est perceptible. Une solution de baryte en excès effectue une hydrolyse totale sous perte de toute l'ammoniaque possible et forme l'iminodiacétate de barium $HAz < \begin{matrix} CH_2-COO^{ba} \\ CH_2-COOH \end{matrix}$:

Analyse:
152.0 mgr. donnèrent 88.8 mgr. $BaSO_4$.
Trouvé: 34.4 % Ba.
Calculé: 34.2 % (comparez Heintz l. c.)

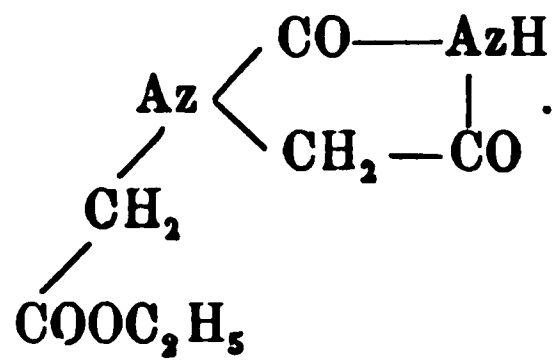
Le corps en question se dissout aisément dans une solution d'azotate d'argent; par addition d'ammoniaque une poudre blanche est précipitée, contenant de l'argent; des dosages ne donnèrent pas de résultats fixes. Aussi dans de l'acide chlorhydrique étendu le corps se dissout en grandes quantités et forme son chlorhydrate.

Analyse:
281.6 mgr. donnèrent 135.2 mgr. H_2O et 394.0 mgr. CO_2.
175.0 mgr. „ 54.65 c.c. azote (762.5 mM. et 19.5°).
Trouvé: 5.33 % H, 38.20 % C et 35.94 % Az.
Calculé pour $C_5H_8O_2Az_2$: 5.13 % H, 38.45 % C et 35.90 % Az.

Le chlorhydrate, qu'on obtient en dissolvant le corps dans très peu d'acide chlorhydrique dilué, et en versant dans la solution une quantité égale d'acide chlorhydrique concentré, fut recristallisé dans de l'alcool éthylique dilué; il a fourni les chiffres suivants.

156.9 mgr. donnèrent 115.9 mgr. AgCl.
193.0 mgr. „ 141.9 mgr. AgCl.
75.6 mgr. „ 19.05 c.c. azote (758.0 m.m. et 18°).
Trouvé: 18.2—18.3 % Cl, 29.08 % Az.
Calculé: 18.4 % Cl, 29.03 % Az pour un monochlorhydrate de l'imino-1-éthylène-uréïno-3-acétamide.

Hydantoïno.3.acétate d'éthyle



Préparation: Si le corps précédent est traité par l'acide chlorhydrique non pas à froid, mais au bain-marie, on obtient en évaporant une masse cristalline, contenant beaucoup de chlorure d'ammonium. Du chloroforme bouillant n'en dissout rien. On ajoute de l'alcool éthylique absolu, et fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec par le liquide, bouillant au réfrigérant ascendant. Puis on évapore de nouveau, traite par le chloroforme bouillant, et ajoute après refroidissement de l'essence de pétrole; alors de belles aiguilles se déposent.

Propriétés: P. de fusion 84—85°. Le corps est soluble dans plusieurs dissolvants, excepté la ligroïne: on le recristallise très bien dans le benzène. L'éther-sel ne se combine pas aux acides minéraux; il a un caractère acide; sa solution aqueuse colore le tournesol en rouge; bouilli avec du carbonate de cuivre un peu d'un sel bleu se dépose; cependant dans une solution de carbonate de sodium il ne dégage point d'acide carbonique, et quelques gouttes d'une solution d'alcali caustique suffisent pour neutraliser la solution de l'éther-sel, quoique pas un quart d'équivalent de base ne soit ajouté. Cette propriété est due évidemment au groupe imide, présent dans la molécule d'après notre conception.

Analyse:

160.0 mgr. donnèrent 77.2 mgr. H_2O et 262.1 mgr. CO_2.
109.6 mgr. „ 14.55 c.c. azote (758.5 m.m., 17.5°).
106.3 mgr. „ 14.10 c.c. „ (744.4 „ , 19.4°).

Trouvé: 44.71% C, 5.36% H, 15.35—15.18% Az.
Calculé pour $C_7H_{10}O_4Az_2$: 45.17% C, 5.38% H, 15.06% Az.

Détermination du poids moléculaire selon Landsberger: élévation du p. d'éb. de 11.71 gr. d'alcool éthylique par 212.5 mgr.: 0.12°. Trouvé 173, calculé 186.

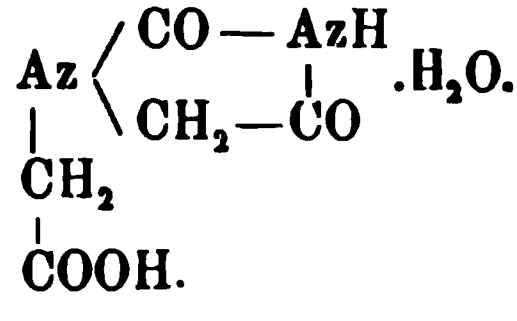
Hydantoïno.3.acétate méthylique.

L'éther méthylique se forme de la même manière lorsqu'on se sert d'alcool méthylique. Le produit a des propriétés analogues, seulement il est moins soluble dans le benzène. P. de fus. 107—108°. Dosage d'azote:

107.1 mgr. donnèrent 15.1 c.c. Az (756 m.m. et 17.5°).
Trouvé: 16.26 % Az.
Calculé pour $C_6H_8O_4Az_2$: 16.28 % Az.

L'action de l'ammoniaque alcoolique donne l'amide (voir plus loin), la saponification donne:

Hydantoïno.3.acide acétique

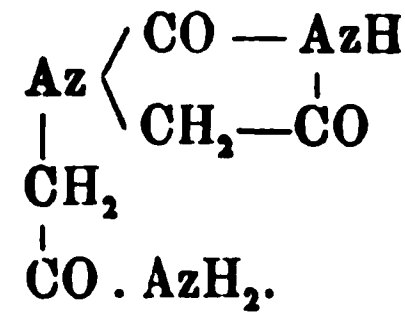


$.H_2O.$

Préparation: On traite l'éther-sel par une solution aqueuse de baryte, contenant la quantité requise de cet alcali, à 100°; après deux heures la réaction alcaline a disparu: on ajoute à froid la quantité équivalente d'acide sulfurique, filtre du sulfate de baryte et évapore: l'acide se dépose en cristaux clairs contenant une molécule d'eau.

Propriétés. Le corps n'est soluble que dans l'eau; il lui donne une réaction acide, qui bleuit le papier congo, et dégage vivement de l'acide carbonique dans une solution de carbonate de soude.

Analye:
160.5 mgr. donnèrent 25.3 c.c. azote (753 m.m., 17.5°).
170.3 mgr. „ 55,1 mgr. H_2O et 237.9 mgr. CO_2.
Trouvé: 18.09 % Az, 3.59 % H et 38.10 % C.
Calculé pour $C_5H_6O_4Az_2$ (séché à 110°); 17.72 % Az, 3.79 % H et 38.00 % C.
Dosage de l'eau: 186.6 mgr., séchés à l'air, perdirent 19.1 mgr. par chauffage à 110°.
Trouvé: 10.23 %.
Calculé: 10.24 % H_2O pour une molécule.

Hydantoïno.3.acétamide 

Préparation. *a*) On dissout Cl . CO . Az(CH_2COOCH_3)$_2$ dans une solution alcoolique d'ammoniaque; le liquide s'échauffe un peu, il faut donc refroidir, et ajouter encore de l'ammoniaque, si une perte a eu lieu. Après quelques jours le corps s'est déposé en cristaux clairs et arrondis, qu'on recristallise dans de l'eau bouillante.

b) J'ai réussi à isoler un peu de ce corps du produit de l'action hydrolysante de l'acide chlorhydrique aqueux sur l'iminoéthylène-uréïno-acétamide, si cette action est modérée un peu: on n'évapore pas à sec, et filtre du chlorure d'ammonium formé; en ajoutant de l'alcool éthylique, d'abord du chlorure d'ammonium, puis la combinaison en question se sépare; elle est recristallisée dans l'eau, et identifiée à la précédente par la détermination du point de fusion d'un mélange des deux corps.

c) L'éther éthylique se transforme complètement en amide par traitement avec de l'ammoniaque, soit aqueuse, soit alcoolique.

Propriétés: P. de fus. 196—197°. Soluble seulement dans l'eau, le corps se dépose de ce dissolvant en petites plaques carrées.

Analyse:

231.6 mgr. donnèrent 95.8 mgr. H_2O et 325.6 mgr. CO_2
92.1 mgr. „ 20.75 c.c. azote (767.1 mM., 17.0°).
123.4 mgr. „ 27.95 c.c „ (768.0 mM., 18.0°).

Trouvé: 4.60 % H, 38.36 % C et 26.43 et 26.54 % Az.

Calculé pour $C_5H_7O_3Az_3$: 4.46 % H, 38.22 % C et 26.70 % Az.

De l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur les cétones,

(Premier Mémoire).

PAR *M.* P. J. MONTAGNE.

INTRODUCTION.

A l'occasion j'ai remarqué précédemment [1]) déjà, que l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur les cétones peut se passer principalement de deux manières, c. à. d. soit qu'il y ait réduction par l'alcool, soit qu'il y ait scission par la potasse caustique.

La littérature n'offre que peu de renseignements à ce sujet. Je me suis donc proposé de soumettre plusieurs cétones à l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique Les circonstances furent les mêmes dans tous les cas, c. à. d. qu'on faisait bouillir les corps nommés avec une solution de concentration fixe.

Mes premières expériences furent faites sur la benzophénone et sur des dérivés de ce corps, contenant un groupe phénylique non substitué, afin de constater quelle est l'influence que différents atomes et groupes, introduits dans un des noyaux benzéniques, exercent sur la fonction cétone.

En réalité on ne sait rien à ce sujet.

On connaît un exemple de l'action réductrice, quoiqu'il s'agisse alors d'un chauffage à haute température en tube clos, et non d'une ébullition: la benzophénone [2]) se trans-

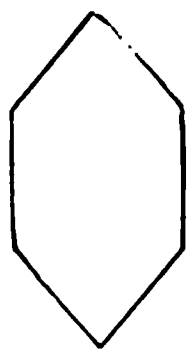
[1]) Ce Rec. **26**, p. 269.

[2]) ZAGUMENNY, Ann. de Liebig **184**, p. 174.

forme par chauffage à 160° avec une solution alcoolique de potasse caustique en benzhydrol.

Je n'ai pu trouver aucun exemple de la scission d'un dérivé de la benzophénone avec un noyau non-substitué, par une solution alcoolique de potasse caustique.

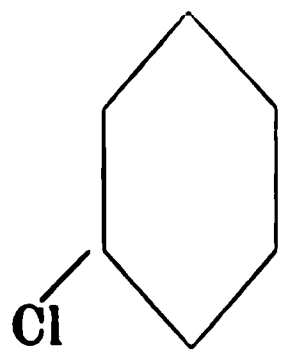
Mes recherches ont donné le résultat suivant:



— CO — C_6H_5

fut réduite au benzhydrol.

benzophénone



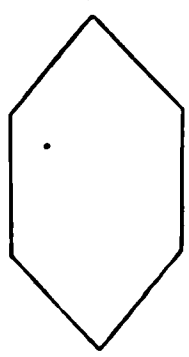
— CO — C_6H_5

Cl

fut réduite au 4 . chlorobenzhydrol.

4 . chlorobenzophénone

Cl

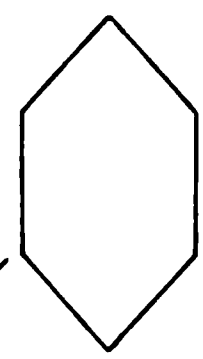


— CO — C_6H_5

Cl Cl

se scinde en trichlorobenzène et en acide benzoïque.

2 . 4 . 6 . trichlorobenzophénone



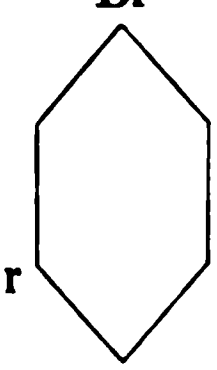
— CO — C_6H_5

Br

fut réduite au 4 . bromobenzhydrol.

4 . bromobenzophénone

Br

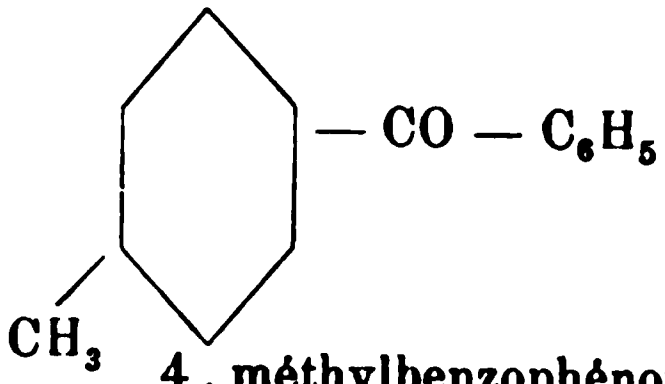


— CO — C_6H_5

Br Br

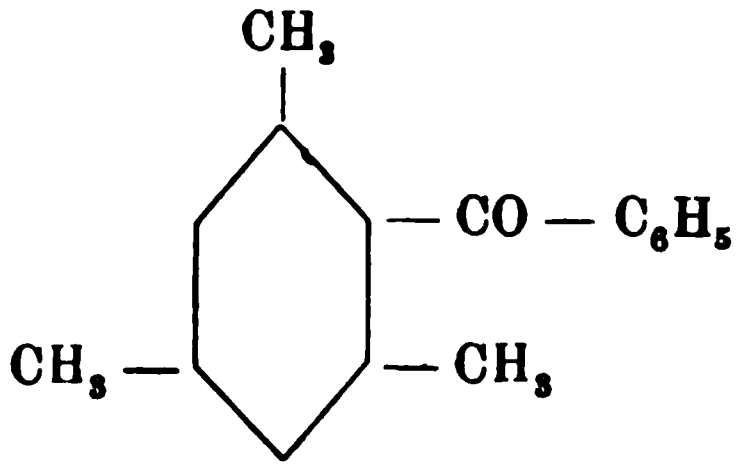
fut transformée en 4. bromobenzhydrol.

2 . 4 . 6 . tribromobenzophénone



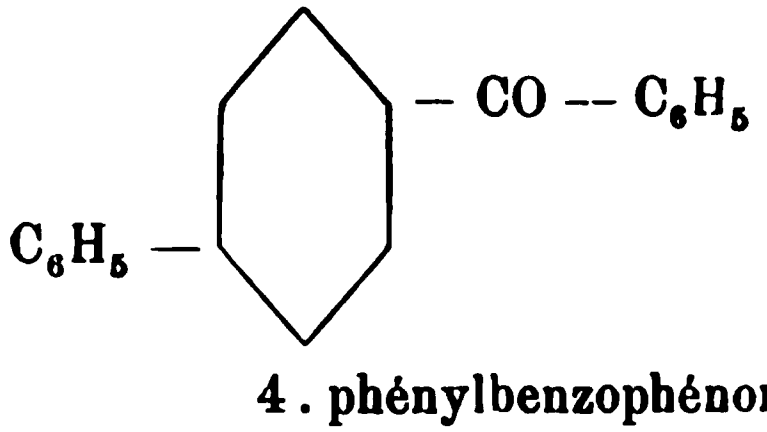
fut réduite au 4 . méthyl-benzhydrol.

4 . méthylbenzophénone



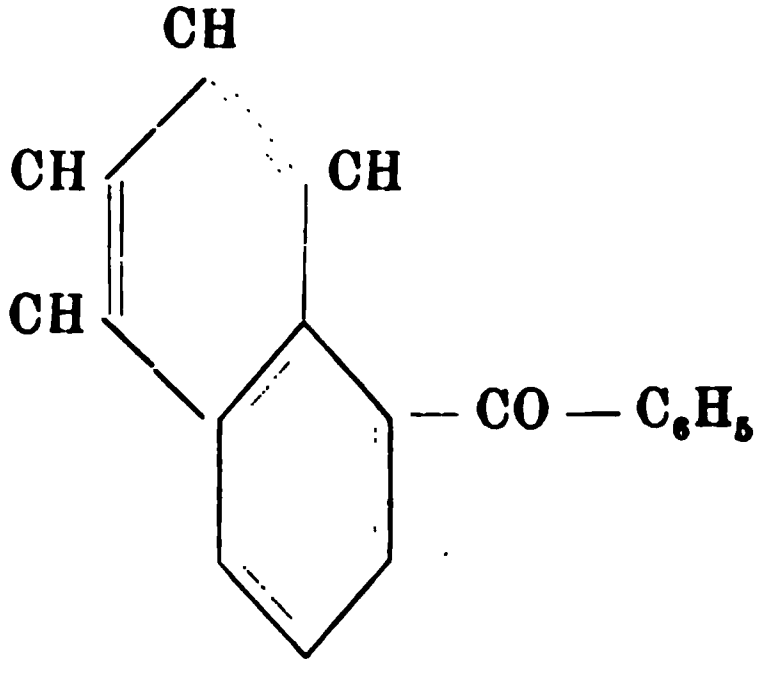
ne changea pas.

2 . 4 . 6 . triméthylbenzophénone



fut réduite au 4 . phényl-benzhydrol.

4 . phénylbenzophénone



fut réduite à l'α . naphtyl-phényl-carbinol.

α . naphtylphénylcétone

Il est remarquable, que l'action semble toujours s'opérer d'une seule manière: soit réduction, soit scission. Du moins il m'a été impossible de constater les deux actions simultanément.

Les exemples dont j'ai traité démontrent que les cas,

où il y a réduction, prévalent; seulement pour un dérivé (2.4.6. trichlorobenzophénone) on constata une scission. Or, les faits ne sont pas assez nombreux pour permettre d'y baser une règle générale.

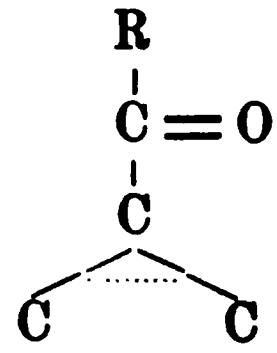
Voici quelques faits que je voudrais relever:

Il est remarquable d'abord, quelle influence différente exercent les trois groupes méthyle et les trois atomes de chlore dans le noyau, dans la position 2.4.6. La 2.4.6. trichlorobenzophénone se scinde en 1.3.5. trichlorobenzène et en acide benzoïque, tandis que la 2.4.6. triméthylbenzophénone n'a pas changé.

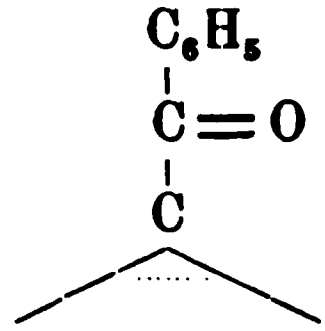
Chez la triméthylbenzophénone l'on serait disposé à penser à une influence stérique des deux groupes méthyle en position ortho, puisque nombre de réactions cétoniques n'ont pas lieu chez les cétones di-orthosubstituées. Par exemple elles ne forment point d'oximes ni d'hydrazones, ni non plus de produits d'addition avec l'acide orthophosphorique. Il me semble pourtant, que cette influence ne saurait être admise pour expliquer le fait, que la 2.4.6. triméthylbenzophénone n'a pas changé. Car la triméthylbenzophénone peut être réduite à l'alcool correspondant (par l'amalgame de sodium); il s'opère aussi une scission (quoique à une température plus élevée) en fondant avec de la potasse caustique. Il me paraît qu'il ne peut s'agir ici d'une influence stérique, à cause aussi des allures de l'autre dérivé di-orthosubstitué, qui subit une scission. Il semble qu'en ce cas l'influence ne soit pas exercée par le groupement (le groupement seul du moins) mais, avant tout, par le caractère des groupes. Peut-être ce fait se rapporte-t-il aux changements de forme, que le noyau benzénique va subir sous l'influence des substituents introduits. M. Petrenko-Kritschenko [1]) a prouvé, il y a quelque temps, que la vitesse de réaction des cétones:

---

[1]) Ann. de Liebig **341**, p. 150 s.q.q.

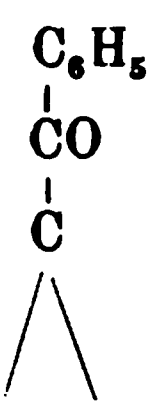


est en proportion avec la dimension de l'angle. Plus l'angle est grand, plus la vitesse de réaction sera petite et réciproquement. Si l'influence des groupes méthyliques était telle, que l'angle devenait plus grand:



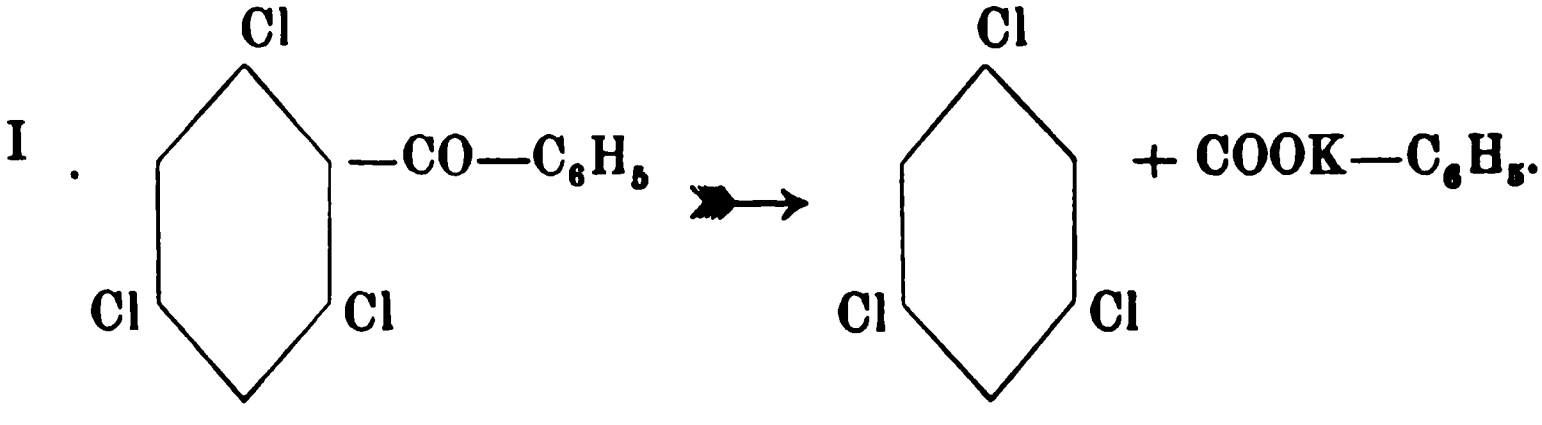
la vitesse de la réaction pourrait être diminuée à tel point, qu'il n'arriverait rien pendant un temps déterminé.

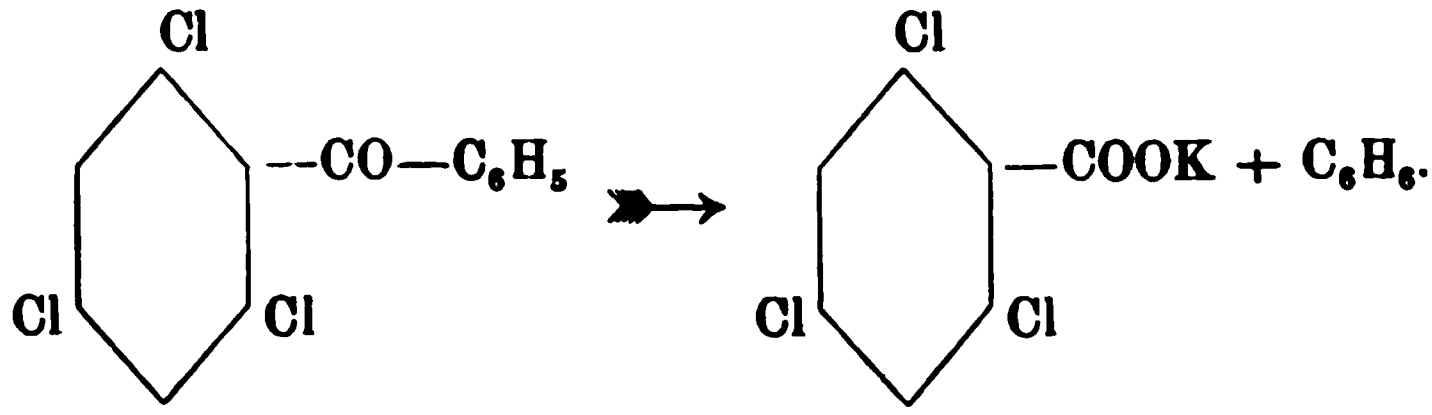
Si, au contraire, le chlore opérait une transformation du noyau en sens inverse, et que l'angle fût diminué,



l'action pourrait se faire avec plus de facilité. Il serait nécessaire de faire de plus amples recherches pour constater si les différentes réactions des cétones se font réellement avec plus de vitesse chez la trichlorobenzophénone que chez la triméthylbenzophénone.

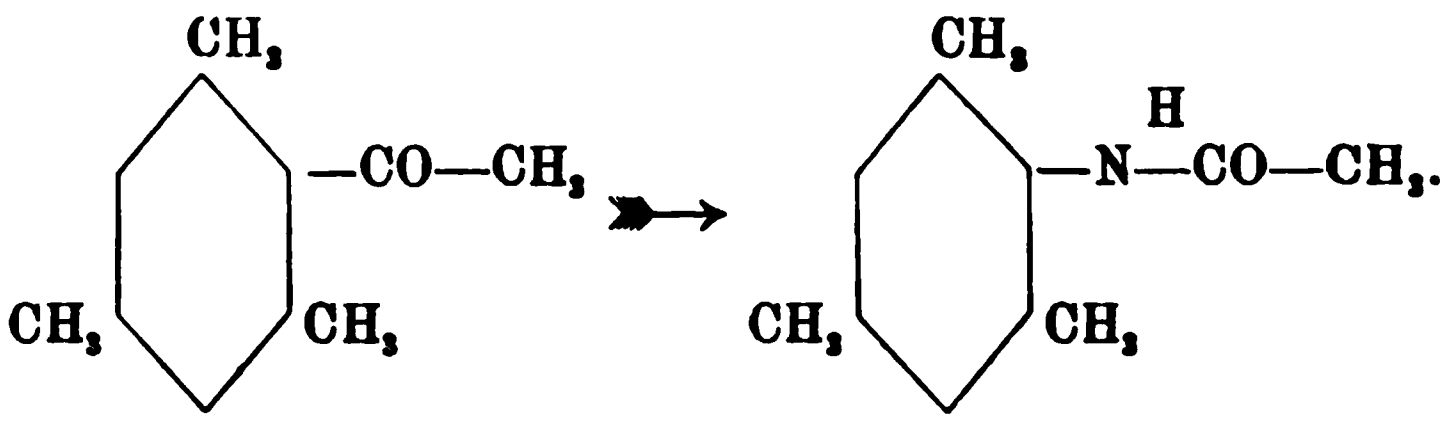
La scission de la trichlorobenzophénone peut s'opérer théoriquement de deux manières:



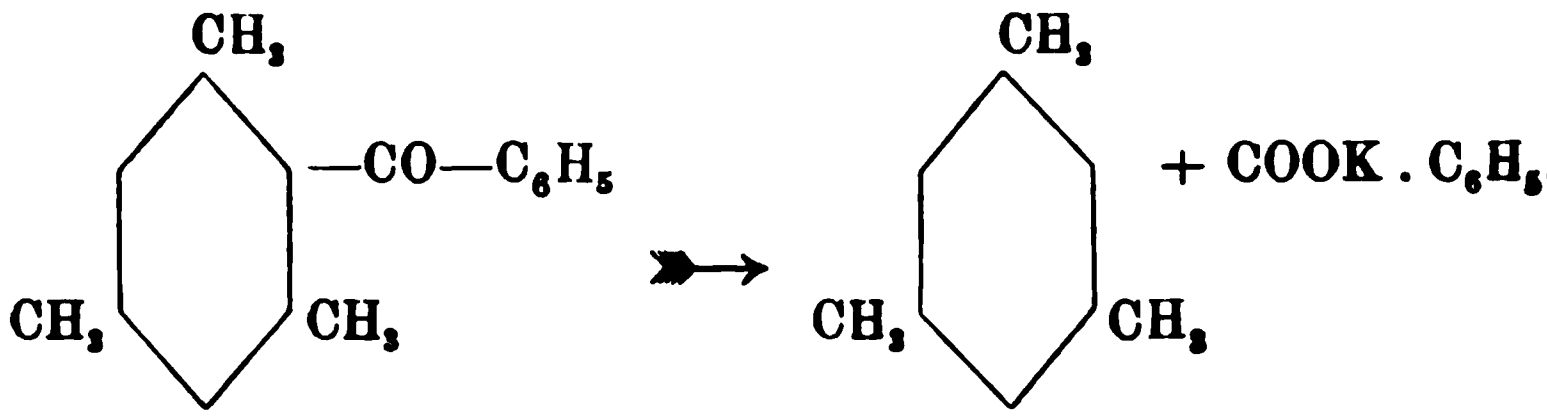
II 

En effet elle ne s'opère que selon I, ce qui est conforme à d'autres réactions de scission des cétones 2.4.6. trisubstituées:

L'acétomésitylène se transforme par l'action de l'hydroxylamine en acétylmésidine [1])



La phényl-mésityl-cétone, fondue avec de la potasse caustique, donne le mésitylène et l'acide benzoïque [2]):



Chez la 2.4.6. tribromobenzophénone la réaction se fait d'une manière plus compliquée. Elle se transforme en 4. bromobenzhydrol. Voici donc une réduction du groupe cétonique, et un remplacement de deux atomes de brome par des atomes d'hydrogène.

---

[1]) Feith et Davies, Ber. **24**, p. 3546.

[2]) Louise, Ann. chim. phys. [6] 6, p. 199.

Cette substitution de deux atomes de brome a quelque chose de remarquable. Il est connu, que sous l'influence de certains groupes et atomes les atomes de brome dans le noyau sont plus aisément remplacés. Cette influence est exercée principalement par les groupes nitro, mais aussi, quoiqu'en moindre mesure, par les halogènes mêmes [1]). Cependant cette influence ne s'exerce que lorsque les atomes ou groupes mentionnés se trouvent en position ortho ou para; seulement chez les combinaisons symétriques la position méta a une influence qui rend l'atome plus réactif; un seul atome ou groupe en position méta n'a aucune influence [2]). Ainsi le chauffage du 1.3.5 tribromobenzène avec du méthylate de sodium, qui produit du dibromophénol [3]), n'effectue de substitution que pour un seul atome de brome; un second atome de brome n'est point substitué, puisqu'il ne reste alors qu'un atome de brome en position méta. Suivant les observations l'on s'attendait à trouver en ce cas, s'il s'est opéré une substitution de brome, que cette substitution n'ait atteint qu'un seul atome de brome, tandis qu'en effet les deux atomes de brome en position méta (par rapport au troisième atome de brome) ont été remplacés. Il est donc évident que le groupe $CO.C_6H_5$ doit aussi exercer une influence. Je me propose de constater si la 2.4. dibromobenzophénone en circonstances pareilles se transforme aussi en 4. bromobenzhydrol.

Un second fait remarquable est celui, que deux atomes de brome sont remplacés par de l'hydrogène. En des cas analogues, lorsque les combinaisons bromées sont chauffées à l'ébullition avec de l'éthylate de sodium, le remplacement de brome par l'hydrogène ne joue qu'un rôle secondaire, tandis que c'est principalement le remplacement par OH ou par OC_2H_5 qui s'opère. Lorsque plusieurs

[1]) Voir Jackson et Koch, Am. chem. Journ. 18, p. 298 et 21, p. 517.
[2]) Jackson et Calvert, Am. chem. journ. 18, p. 301.
[3]) Blau, Mon. f. Chem. 7, p. 630.

atomes de brome sont remplacés, c'est au plus un atome pour lequel un atome d'hydrogène est introduit [1]). Mais ici les deux atomes de brome ont été remplacés par l'hydrogène; il se pourrait que l'emploi d'une combinaison de potassium, dont je me suis servi, tandis que les autres auteurs se sont servis d'une combinaison de sodium, ait eu quelque influence. Je me propose de faire de plus amples recherches sur l'action d'une solution alcoolique de soude caustique sur la 2.4.6. tribromobenzophénone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

L'action de la solution alcoolique de potasse caustique sur les cétones se fit toujours de la manière suivante:

5 gr. de cétone furent dissous dans 50 gr. d'une solution alcoolique de potasse caustique (1 gr. de potasse caustique, et 5 c.c. d'alcool); la solution fut chauffée à l'ébullition au bain d'huile pendant deux jours. Ensuite le contenu du ballon fut versé dans l'eau, l'alcool chassé au bain-marie, la potasse caustique neutralisée pour la plus grande partie, et la masse filtrée. Résidu A. Filtratum B. Le filtratum alcalin B fut évaporé jusqu'à un petit volume, puis on y ajouta de l'acide chlorhydrique pour précipiter l'acide, qui pourrait être formé.

1. Benzophénone.

Le résidu A fut recristallisé dans l'essence de pétrole en y ajoutant du noir animal. La recristallisation étant répétée le produit fut obtenu parfaitement blanc, fusible à 67°.5 [2]). Ce point de fusion est le même que celui du benzhydrol. Un mélange du produit et du benzhydrol eut le même pt. de fus. La benzophénone avait donc été réduite à l'alcool correspondant.

On ne trouva point d'acide organique dans le filtratum B.

---

[1]) Les publications de M. Jackson et de ses collaborateurs dans l'Am. chem. Journ. offrent plusieurs exemples de cè genre.

[2]) Toutes les températures ont été déterminées avec un thermomètre raccourci.

2. 4.chlorobenzophénone [1]).

$$4.Cl.C_6H_4\ CO.C_6H_5.$$

La recristallisation du résidu A dans l'essence de pétrole, où l'on ajouta du noir animal, fut répétée jusqu'à ce qu'il fût parfaitement blanc. Pt. de fus. 62°, c. à. d. celui du 4. chlorobenzhydrol [2]). Un mélange du produit et du 4. chlorobenzhydrol eut le même pt. de fus. La 4. chlorobenzophénone avait donc été réduite à l'alcool correspondant.

L'on ne trouva point d'acide organique dans le filtratum B.

3. 2.4.6.trichlorobenzophénone [3]).

$$2.4.6.Cl_3C_6H_2.CO.C_6H_5.$$

Le résidu A fut recristallisé dans l'alcool, puis sublimé. Pt. de fus. 63°, c. à. d. celui du 1.3.5. trichlorobenzène [4]). Un mélange du produit et du 1.3.5. trichlorobenzène avait le même point de fusion.

Dans le filtratum B se formait par l'acide chlorhydrique un précipité, qui fut lavé et dissous dans l'eau bouillante. (Puisque le précipité se dissolvait entièrement, il était impossible qu'il se soit formé une quantité remarquable de l'acide 2.4.6. trichlorobenzoïque). Le produit obtenu par cristallisation était fusible à 122°, c. à. d. le pt. de fus. de l'acide benzoïque; un mélange du produit avec cet acide avait le même point de fusion. Il y a donc eu une scission selon:

$$Cl_3C_6H_2.CO.C_6H_5 + KOH = Cl_3C_6H_3 + COOK.C_6H_5.$$

4. 4.Bromobenzophénone [5]).

$$4.Br.C_6H_4.CO.C_6H_5.$$

La 4. bromobenzophénone fut préparée de deux manières:

1° du chlorure de 4. bromobenzoyle, avec du benzène et du chlorure d'aluminium; de cette méthode de formation résulte la position para de l'atome de brome.

---

[1]) Ce Rec. 26, p. 262.

[2]) Ce Rec. 26, p. 266.

[3]) Ce Rec. 26, p. 273.

[4]) Ce Rec. 26, p. 274.

[5]) La 4. bromobenzophénone n'est point nommée dans Beilstein,

2° du chlorure de benzoyle, avec du bromobenzène et du chlorure d'aluminium.

1°. Un mélange de

chlorure de 4. bromobenzoyle [1]) (pt. d'éb. 132—135° à 17 m.m.)	55 gr.
de chlorure d'aluminium	40 gr.
de sulfure de carbone	50 cc.

fut chauffé doucement au bain-marie; après refroidissement il se formait des cristaux. Alors on ajouta 25 gr. de benzène, après quoi le mélange fut chauffé pendant une journée, et enfin traité de la manière connue.

La 4. bromobenzophénone brute fut purifiée par distillation et recristallisation dans l'alcool. Pt. d'éb. 350°.5 à 757.5 m.m. Pt. de fus. 82°.5 [2]).

On obtint un bon rendement.

2. Dans une solution de sulfure de carbone, l'action du chlorure de benzoyle sur le bromobenzène, en présence de chlorure d'aluminium, ne se fait que très lentement et le rendement est médiocre. Ce résultat est analogue à celui qui fut obtenu avec le monochlorobenzène [3]).

La réaction fut meilleure à une température plus élevée, comme l'ont constaté M. Gomberg (qui ne mentionne pas le rendement) et M.M. Cone et Long. Contrairement à ces messieurs cependant j'ai pris des molécules égales de

---

Handbuch, ni dans les Ergänzungsbände; c'est pourquoi voici l'énumération de ce qu'en donne la littérature:

M.M. Cone et Long, Journ. Am. chem. soc. 28, p. 521: préparation en partant du chlorure de benzoyle avec du bromobenzène et du chlorure d'aluminium; ce corps est identique avec la p. bromobenzophénone de M. Schäfer, Ann. de Liebig 264, p. 153, préparée avec le chlorure de p. bromobenzoyle, le benzène et le chlorure d'aluminium.

M.M. Kollarits et Merz, Ber. 6, p. 536: préparation avec l'acide benzoïque, le bromobenzène et le pentoxyde de phosphore.

M. Gomberg, Ber. 39, p. 3278: préparation avec le chlorure de benzoyle, le bromobenzène et le chlorure d'aluminium.

[1]) Sudborough, Journ. chem. soc. 67, p. 591.

[2]) M. Dimroth, Ber. 35, p. 2869 donne fautivement 172°—173°, c. à d. le point de fus. de la p. p. dibromobenzophénone.

[3]) Ce Rec. 26, p. 263.

romobenzène et de chlorure de benzoyle. Selon les recherches de M. Dumreicher [1]) il était nécessaire que la température ne monta pas trop. M. Dumreicher a constaté qu'à 100° déjà le bromobenzène subit un changement par le chlorure d'aluminium; il me parut donc désirable de tenir la température entre 80° et 90°, quoiqu'une légère transformation du bromobenzène soit aussi possible à cette température. (Les auteurs nommés ci-dessus ne mentionnent pourtant point un fait pareil). En effet j'ai réussi, en fractionnant soigneusement, de séparer du produit brut, dans la très petite première fraction, une quantité minime de p. dibromobenzène, reconnaissable à son point de fusion (88°.5). Un mélange de ce produit et du p. dibromobenzène (pt. de fus. 88°.5) avait le même pt. de fus.

La réaction se fit de la manière suivante:

Un mélange de:

chlorure de benzoyle . . . . . 42 gr.
de bromobenzène (pt. d'éb. 157° à 749 m.m.) . . 48 gr.
de chlorure d'aluminium . . . . . 45 gr.

fut chauffé au bain d'huile à 80°—90° pendant une journée. La formation d'acide chlorhydrique terminée, la masse fut versée dans l'eau et traitée de la manière ordinaire.

La bromobenzophénone brute fut distillée dans une cornue et recristallisée dans l'alcool. Après une seconde recristallisation elle se fondait à 82°.5. Pt. d'éb. 350°.5 à 757.5 m.m. Elle était entièrement identique à la 4 . bromobenzophénone obtenue de la manière précédente.

Le liquide-mère alcoolique fut évaporé jusqu'à un petit volume, après quoi il se déposait encore un peu de p. bromobenzophénone. On continua cette manipulation jusqu'à ce qu'un liquide commençait à se séparer de la masse refroidie. Alors tout l'alcool fut chassé par distillation, et le résidu distillé.

De la fraction distillant jusqu'à 315° (non corrigé) il était

---

[1]) Ber. 15, p. 1866.

possible d'obtenir, par recristallisation dans l'alcool, de longue saiguilles, fusibles à 88°.5, comme le p. dibromobenzène. Un mélange du produit et du p. dibromobenzène avait le même pt. de fus.

Par recristallisation dans l'alcool de la fraction au-dessus de 320° il était possible d'obtenir encore de la 4. bromobenzophénone. L'alcool du liquide-mère fut chassé et le résidu fut ajouté à la fraction 315°—320°. Ce produit fut de nouveau fractionné, etc., jusqu'à ce qu'il fût impossible d'obtenir encore de la p. bromobenzophénone. Rendement de 70% environ. Tous les liquides-mères furent rassemblés et distillés, après que l'alcool fut chassé par distillation. Pt. d'éb. 324°—339°. Cette fraction devint un peu trouble, mais ne se solidifia pas, pas même en la refroidissant dans un mélange de glace et de sel.

Il était possible qu'il y eût dans cette masse de la 2. bromobenzophénone, dont le point de fusion (42°) est connu, mais non le point d'ébullition. Afin de déterminer le pt. d'éb. j'ai préparé un peu de 2. bromobenzophénone par le chlorure de 2. bromobenzoyle, le benzène et le chlorure d'aluminium. Recristallisé dans l'alcool le produit se dépose en dè grands et beaux cristaux. Pt. de fus. 42°; pt. d'éb. 345° 1/4 à 759.5 m.m.

Puisque les points d'éb. de l'ortho- et de la para-bromobenzophénone diffèrent si peu (il y a une différence de 5°), il est évident qu'une distillation fractionnée ne pouvait donner beaucoup de résultats.

M. Jaeger a de nouveau eu l'amabilité de bien vouloir faire l'examen cristallographique de ce produit. Je dois de même à son obligeance les examens cristallographiques qui se trouvent dans les pages suivantes.

„La 2. bromobenzophénone, recristallisée dans l'alcool, forme de grands cristaux incolores, mesurant quelquefois plusieurs c.m^3.; ils sont transparents, bien formés et très luisants.

La symétrie est monoclinique-prismatique; les paramètres sont:

$$a : b : c = 0.5045 : 1 : 0.9322$$
$$\beta = 83°24\,1/2'$$

Formes observées:

$m = |110|$; $b = |010|$; très luisantes et bien développées. $a = |100|$, très étroite; $q = |011|$; $s = |012|$; $o = |\bar{1}12|$; $r = |102|$, toutes donnant ces reflets nets.

Habitus: prismatique selon l'axe c, souvent aplatissement vers deux faces de m. Le plus souvent la forme $|100|$ n'est présente qu'à une face.

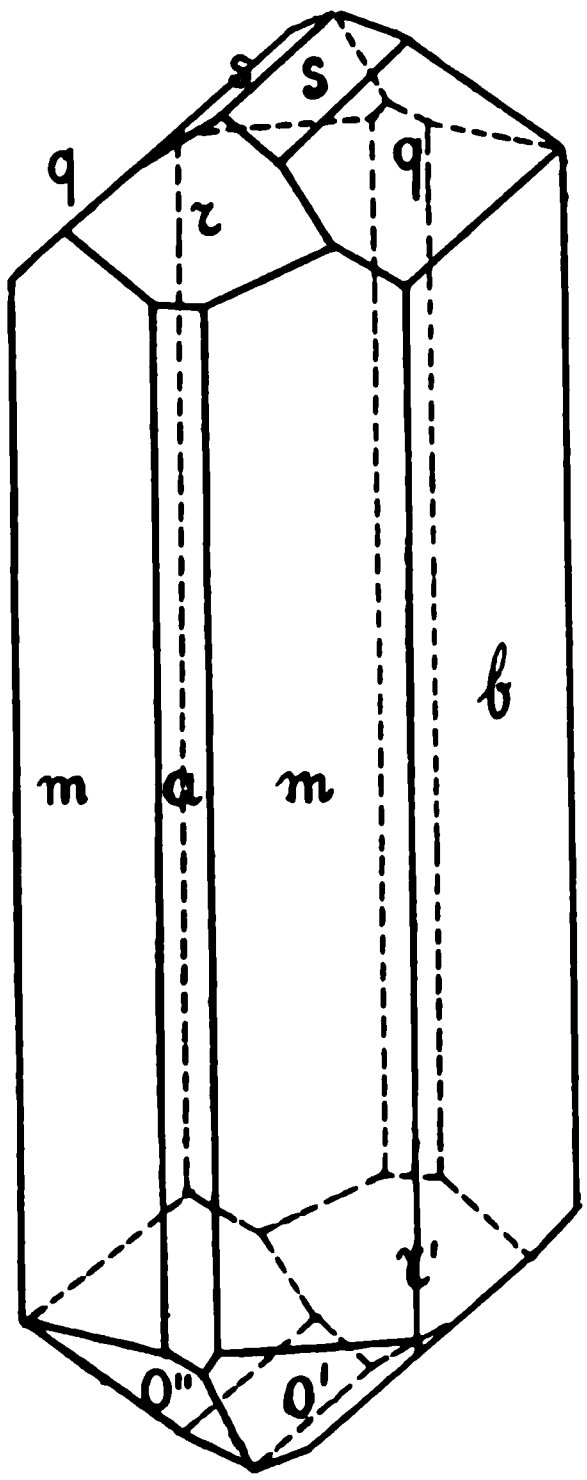


Fig. 1.
Orthobromobenzophénone.

Les angles mesurés sont:

	Mesurés.	Calculés.
$m : q = (110) : (011) =$	* 67°41′	—
$m : b = (110) : (010) =$	* 63°23′	—
$b : q = (010) : (011) =$	* 47°12′	—
$m : r = (110) : (102) =$	44°38′	44°56 2/3′
$a : q = (100) : (011) =$	85°10′	85°10′
$a : r' = (100) : (102) =$	44°28′	44°15′
$m : a = (110) : (100) =$	26°37′	26°37′
$s : q = (012) : (011) =$	17°55′	17°57′
$s : s = (012) : (0\bar{1}2) =$	49°35′	49°41′
$m : s = (110) : (012) =$	73°30 1/2′	73°39 1/2′
$m : c = (110) : (001) =$	—	84°5 2/3′
$o : m = (\bar{1}12) : (\bar{1}10) =$	46°57′	46°56′
$a : s = (100) : (012) =$	84°2′	84°1′

Plan de clivage distinct selon m; très bon selon c.

Poids spécifique: 1.517 à 14°; volume équivalent = 172.05. Paramètres topiques:

$\chi : \psi : \omega = 3.6162 : 7.1679 : 6.6819.$

L'angle d'extinction à $|110|$ 5° environ, à $|010|$ 20° environ relatif à l'axe c."

Dans une des premières gouttes de la fraction 324°—339° l'on introduisit un cristal de 2. bromobenzophénone, qui s'y dissolvait.

Pour m'assurer s'il y avait de la 2. bromobenzophénone dans le mélange, ou non, je me suis fait le raisonnement suivant: lorsque la 2. bromobenzophénone subit une ébulli-

tion avec l'hydroxylamine en solution alcaline, elle se transforme en phénylindoxazène, qui est insoluble dans une solution alcaline, tandis que la combinaison para forme l'oxime, qui est soluble dans une solution alcaline. Si le mélange se composait (principalement) de la bromobenzophénone ortho et para, il se transformerait par une ébullition avec de l'hydroxylamine en solution alcaline en p. bromobenzophénone-oxime, soluble dans une solution alcaline, et en phénylindoxazène, qui y est insoluble.

Pour résoudre cette question, un mélange de:

la fraction nommée ci-dessus	10 gr.
du chlorhydrate de hydroxylamine	8 gr.
de potasse caustique	20 gr.
d'alcool	60 c.c.
d'eau	60 c.c.

fut chauffé à l'ébullition pendant deux journées, versé dans l'eau, et le précipité formé recristallisé dans l'alcool, puis dans l'essence de pétrole en présence de noir animal. Lorsque le produit était devenu incolore, il fut de nouveau recristallisé dans l'éther. Point de fusion 82.°5. Un mélange de ce produit et du phénylindoxazène avait le même point de fusion. De cette manière, vu la méthode de formation, la présence de la 2. bromobenzophénone, sinon prouvée exactement, est du moins devenue très probable.

Le phénylindoxazène, préparé pour la comparaison, fut obtenu de la manière suivante [1]). Un mélange de:

2. bromobenzophénone	5 gr.
du chlorhydrate d'hydroxylamine	4 gr.
de potasse canstique	9.6 gr.
d'alcool	30 c.c.
d'eau	30 c.c.

fut chauffé à l'ébullition pendant deux journées, puis versé dans l'eau; il se sépare un liquide qui, lavé et desséché, se solidifia après quelque temps. Le produit fut purifié par recristallisation premièrement dans l'alcool, puis dans l'éther,

---

[1]) D. R. P. 65826; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication III 994.

de sorte qu'on obtint de bons cristaux. Point de fusion 82.°5. L'identité des deux produits est prouvée encore par les recherches cristallographiques. M. Jaeger écrit:

„Le phénylindoxazène, recristallisé dans l'éther, forme des aiguilles plates, incolores, très luisantes, ou des plaques allongées, qui ont une odeur douceureuse très caractéristique.

La symétrie est rhombique-bipyramidale.

Les paramètres sont:

$$a : b : c = 0.7905 : 1 : 1.2600.$$

Formes observées:

$b = \{010\}$ dominante; $a = \{100\}$ très étroite;

$c = \{001\}$ bien développée, mais souvent manquante;

$o = \{111\}$; $m = \{110\}$; elles donnent toutes de bons reflets nets;

$r = \{201\}$ fut seulement observée chez des cristaux obtenus du mélange, qui étaient du reste entièrement identiques aux autres préparations.

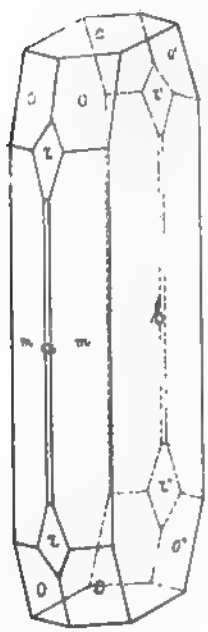


Fig. 2.
Phénylindoxazène.

Angles mesurés:

	mesurés.	calculés.	mesurés (cristaux obtenus du mélange.)
$m : o = (110) : (111) =$	* 31°54′½	—	—
$m : b = (110) : (010) =$	* 51°40′½	—	—
$o : c = (111) : (001) =$	58° 5′½	58° 5′½	58°8′½
$m : a = (110) : (100) =$	38°19′½	38°19′½	38°24
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	63°40	63°32	—
$o : b = (111) : (010) =$	58°10	58°14	58°7
$r : r = (201) : (\bar{2}01) =$	—	68°21	68°11

Plan de clivage complet selon $\{101\}$, bon selon $\{100\}$.

Les angles mesurés sont très constants pour les différents cristaux.

Poids spécifique: 1.295 à 15°, volume équivalent = 150.58.

Paramètres topiques:

$$\chi : \psi : \omega = 4.2111 : 5.3272 : 6.2641.$$

Le plan des axes optiques est |100|, l'axe *b* formant le premier diamètre.

L'angle des axes est très petit; le produit est pourtant évidemment biaxial".

Action de la solution alcoolique de potasse caustique.

Le résidu A, recristallisé dans l'essence de pétrole en présence de noir animal, était parfaitement incolore. Pt. de fus. 63.°5. Le produit est identique avec le 4. bromobenzhydrol, obtenu par réduction de la 4. bromobenzophénone par l'amalgame de sodium en solution alcoolique, qui a le même point de fusion de 63°.5. Un mélange des deux produits est de même fusible à 63.°5.

Analyse du 4. bromobenzhydrol, obtenu par réduction de la 4. bromobenzophénone par l'amalgame de sodium:

0.4413 gr. donnèrent 0.9684 gr. CO_2 et 0.1685 gr. H_2O.
0.2196 gr. „ 0.1531 gr. d'Ag Br.
Trouvé: C: 59.84 %; H: 4.24 %; Br: 29.66 %.
Calculé pour C_{13} H_{11} OBr.: C: 59.32 %; H: 4.18 %; Br: 30.41 %.

Poids moléculaire: 0.9141 gr. dans 18.37 gr. de benzène. Elévation du point d'éb. 0.°490.
Trouvé: 271.
Calculé: 263.

L'action de la solution alcoolique de potasse caustique opéra donc la réduction de la 4. bromobenzophénone à l'alcool correspondant.

Il ne fut point trouvé d'acide organique dans le filtratum B.

5. 2.4.6. tribromobenzophénone.

2.4.6. $Br_3C_6H_2$. CO. C_6H_5.

Cette cétone n'est pas connue. Elle fut préparée par le chlorure de benzoyle, le 1.3.5. tribromobenzène et le chlorure d'aluminium. Le 1.3.5. tribromobenzène fut obtenu de la 2.4.6. tribromaniline, qui fut préparée en introduisant goutte à goutte un mélange de 250 gr. de brome et 150 c.c. d'acide acétique dans une solution de 45 gr. d'aniline en 250 c.c. d'acide acétique, ce qui fut exécuté en agitant par un moteur et en refroidissant

avec de l'eau. Puis on ajouta de l'eau; le précipité qui se forma fut recristallisé dans l'alcool. Le rendement fut quasi quantitatif.

Pt. de fus. de la 2.4.6. tribromaniline: 120°; Pt. d'éb. 326°.5 à 753 m.m. en se décomposant; 192° à 19 m.m. sans décomposition.

Pt. de fus. du 1.3.5. tribromobenzène: 122°; Pt. d'éb. 274°.5 à 760 m.m.

Pour la préparation de la 2.4.6. tribromobenzophénone un mélange de:

chlorure de benzoyle	50 gr.
de chlorure d'aluminium	50 gr.
de 1.3.5. tribromobenzène	50 gr.

fut chauffé au bain d'huile à 150°—160° jusqu'à ce que la dégagement d'acide chlorhydrique eût cessé. Après avoir été traité de la manière connue, le produit fut broyé, puis épuisé à fond par l'alcool bouillant. La tribromobenzophénone brute obtenue fut soumise à une distillation à la vapeur d'eau. Lorsque l'opération est faite avec soin, il ne distille qu'une quantité minime de tribromobenzène non-attaqué. Le reste fut distillé dans une cornue et recristallisé dans un mélange de benzène et d'essence de pétrole. Après recristallisation du résidu, obtenu par concentration du liquide-mère, il se déposait, à côté des aiguilles blanches de la tribromobenzophénone, une toute petite quantité d'aiguilles minces et jaunes. Ces aiguilles furent recueillies autant que possible par triage, mais il était impossible de les séparer entièrement des cristaux de la tribromobenzophénone. Elles furent recristallisées dans l'alcool, dans lequel elles ne se dissolvent qu'avec difficulté. La tribromobenzophénone entremêlée se déposait en cristaux épais, à côté des aiguilles minces. Il est assez facile de séparer les deux formes de cristaux par rinçage. Les aiguilles minces, recristallisées de nouveau, étaient fusibles à 225°. La quantité en était trop petite pour permettre un plus ample examen. Ce produit ne s'est probablement pas formé pendant la préparation de la

tribromobenzophénone, mais il s'en est formé pendant la distillation. Le produit au pt de fus. 225° pourrait donc être un des produits de décomposition. Faute d'une quantité suffisante de matière il m'était impossible de le constater avec certitude [1]). Peut-être qu'il me sera possible de revenir plus tard sur ce sujet.

Le rendement en tribromobenzophénone est de 70—90 %, calculé sur le tribromobenzène employé. Pt. de fus. 147°. Pt. d'éb. 405° [2]) sous 765 m.m., accompagné d'une légère décomposition.

Analyse.

0.2644 gr. donnèrent 0.3560 gr. d'AgBr.

Trouvé : 57.29 % Br.

Calculé pour $C_{13}H_7Br_3O$: 57.28 % Br.

M. Jaeger a fait l'examen cristallographique; il écrit:

„Recristallisé dans un mélange de benzène et d'essence de pétrole le produit est fusible à 147°; il forme des cristaux incolores très luisants

La symétrie est triclinique-pinacoïdale; les paramètres sont:

$a : b : c = 1.3939 : 1 : 1.1065.$

$A = 120°59\frac{1}{2}'$ $\quad \alpha = 130°36'$

$B = 108°44'$ $\quad \beta = 122°59'$

$C = 75°20'$ $\quad \gamma = 58°58'$

Formes observées:

$a = \{100\}$ et $b = \{010\}$, très luisantes et presque également développées;

$c = \{001\}$, bien formée, et donnant de bons reflets, ainsi que $o = \{\bar{1}\bar{1}1\}$ et $r = \{\bar{1}01\}$.

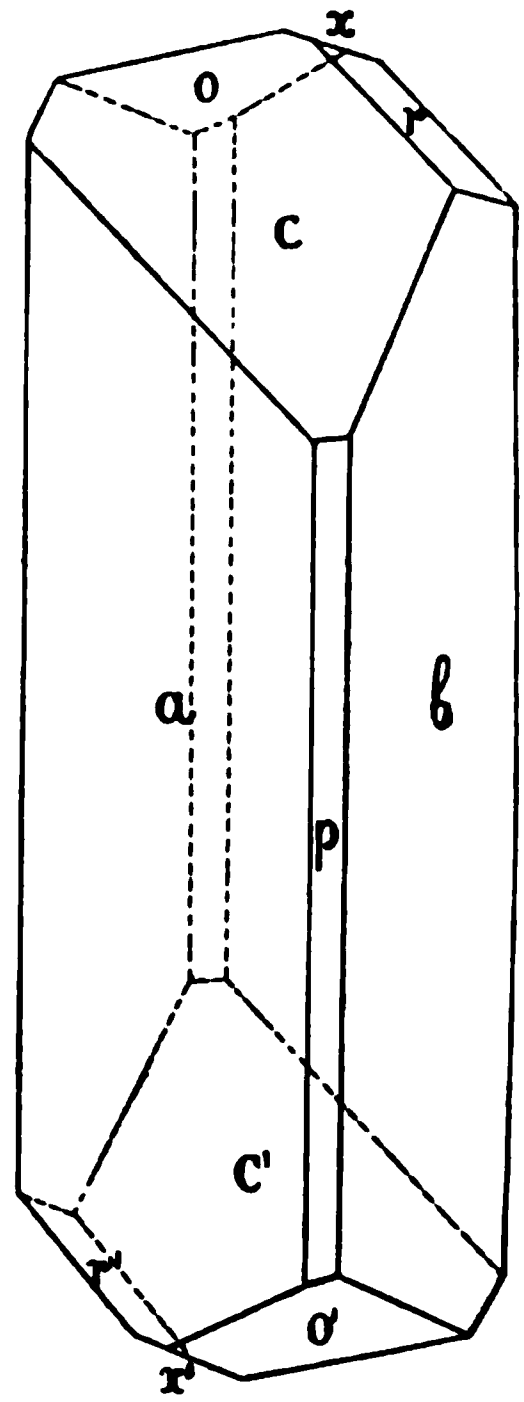


Fig. 3.
2.4.6-tribromo-benzophénone.

---

[1]) Note pendant la correction: Par une ébullition de longue durée de la 2.4.6.tribromobenzophénone pure, il se forme en effet une quantité assez considérable de ce produit.

[2]) Cette température a été déterminée avec un thermomètre de la maison W. Niehls, Berlin N., Schönhauser Allee 171, qui d'après le fabricant donne de suite les températures corrigées.

$x = \{\bar{2}1\bar{2}\}$, étroite, mais reflétant de manière très nette; les reflets sont parfois de couleur un peu rousse.

$p = \{210\}$, très étroite et reflétant faiblement. L'aspect des cristaux est allongé suivant l'axe c, et souvent aplati un peu selon $\{010\}$.

	angles mesurés.	calculés.
$c:b = (001) : (010) =$	*59° 1½′	—
$a:b = (100) : (010) =$	*104 40	—
$a:c = (100) : (001) =$	*71 16	—
$o:b = (\bar{1}\bar{1}0) : (010) =$	*62 31½	—
$r:a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00) =$	*68 1	—
$a:p = (100) : (210) =$	42 44	42°46½′
$p:b = (210) : (010) =$	62 2	61 53½
$o:x = (\bar{1}\bar{1}1) : (212) =$	38 57	39 10
$x:r = (\bar{2}\bar{1}2) : (\bar{1}01) =$	31 6	31 1½
$r:b = (\bar{1}01) : (010) =$	47 12	47 17
$c:r = (001) : (\bar{1}01) =$	40 44½	40 43
$a:o = (100) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	97 23	97 20
$a:x = (100) : (\bar{2}\bar{1}2) =$	108 36	108 28
$c:x = (001) : (\bar{2}\bar{1}2) =$	49 37	49 46
$c:o = (001) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	75 13½	75 10

Un plan de clivage évident n'a pas été trouvé.

Extinction à $\{010\}$ relatif à l'axe c et mesuré à l'arrière-côté = 25°; à $\{100\}$ mesuré de même du côté gauche: 14½°.

Poids spécifique 2,034 à 15°. Volume équivalent: 206.

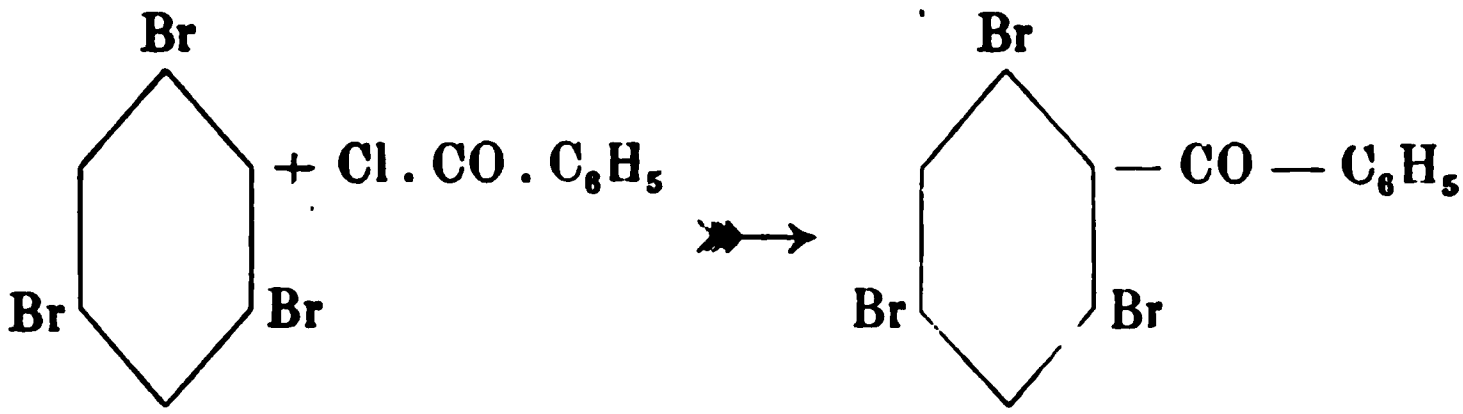
Quoique la substitution de trois atomes de chlore à trois atomes de brome cause une différence entre les angles mesurés de ce dérivé et de la 2.4.6.trichlorobenzophénone [1]), plus considérable que dans les cas ordinaires de substitution isomorphe, il y a pourtant entre les deux dérivés une relation isomorphotrope étroite. ce qui résulte aussi de la circonstance que le point de fusion le plus bas s'élève par l'addition d'une petite quantité du produit à pt. de fus. plus élevé; il existe donc une miscibilité homogène.

La tribromobenzophénone, obtenue par le chlorure de 2.4.6.tribromobenzoyle, est identique à celle qui a été décrite ci-dessus."

---

[1]) Ce Rec. 26, pag. 275.

La formule de constitution ne peut être autre que: 2 . 4 . 6 . tribromobenzophénone



si du moins il n'y a pas eu, sous l'influence du chlorure d'aluminium à une si haute température, une transposition intramoléculaire d'un ou de plusieurs atomes de brome.

Pour en obtenir la certitude, la 2 . 4 . 6 . tribromobenzophénone fut préparée par le chlorure de 2 . 4 . 6 . tribromobenzoyle et le benzène, sous l'influence du chlorure d'aluminium. La 2 . 4 . 6 . tribromobenzophénone obtenue de cette manière avait le même point de fusion que celle qui était préparée de la manière décrite ci-dessus; un mélange des deux produits avait le même pt. de fus.

M. Jaeger affirme l'identité des deux produits (voir les déterminations cristallographiques précédentes).

Le chlorure de 2 . 4 . 6 . tribromobenzoyle fut préparé de la façon suivante:

2 . 4 . 6 . tribromoaniline ⟶ 2 . 4 . 6 . tribromobenzonitrile ⟶ 2 . 4 . 6 . tribromobenzamide ⟶ acide 2 . 4 . 6 . tribromobenzoïque ⟶ chlorure de 2 . 4 . 6 . tribromobenzoyle.

Pour la préparation du 2 . 4 . 6 . tribromobenzonitrile l'on suivit la méthode de M. Sudborough [1]), à laquelle je voudrais ajouter ce qui suit:

La décoloration du produit formé par recristallisation dans l'alcool en présence de noir animal prit un long temps pour réussir. Puisque une expérience préalable avait prouvé, que l'on pouvait distiller le nitrile sans qu'il se décomposât, je me décidai à le purifier de cette façon. Or, pendant la distillation le point d'ébullition s'éleva de 280° à 330° (non corrigé), l'on avait donc affaire à un mélange. Par distillation

[1]) Ber. 27, p. 512; Sudborough, Jackson et Lloyd, Journ. Chem. Soc. 71, p. 230.

fractionnée on obtint trois fractions. Après recristallisation dans l'alcool la première avait le point de fusion et le point d'ébullition du 1 . 3 . 5. tribromobenzène, un mélange de ce produit et du 1 . 3 . 5 . tribromobenzène avait le même pt. de fus. C'était donc du 1 . 3 . 5 . tribromobenzène.

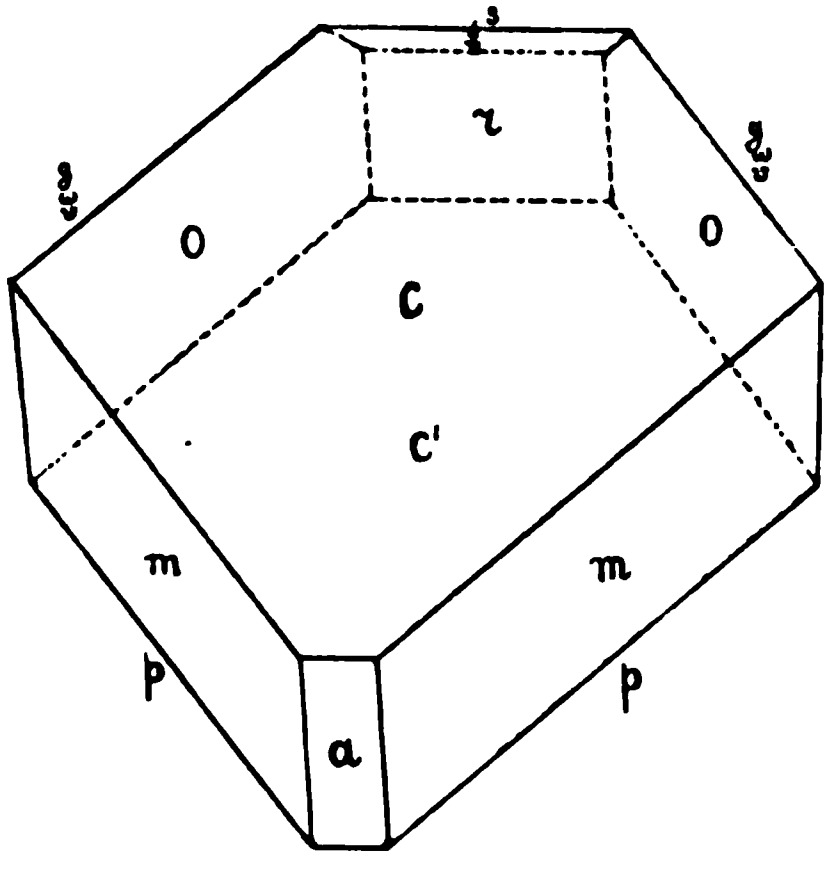


Fig. 4.
2 . 4 . 6 . tribromobenzonitrile.

La dernière fraction, recristallisée dans l'alcool, devint fusible à 128°, pt. de fus. du nitrile. Pt. d'éb. 336,°5 sous 756 m.m.

La fraction du milieu fut traitée de la manière la plus simple, en la chauffant avec de l'acide sulfurique dilué (voir ci-dessus: amide). Le tribromobenzène se condensa en partie dans le réfrigérant, l'autre partie se trouvait après refroidissement en masse solide au fond du ballon, dont il était facile de décanter l'acide sulfurique et l'amide qui s'était cristallisé partiellement.

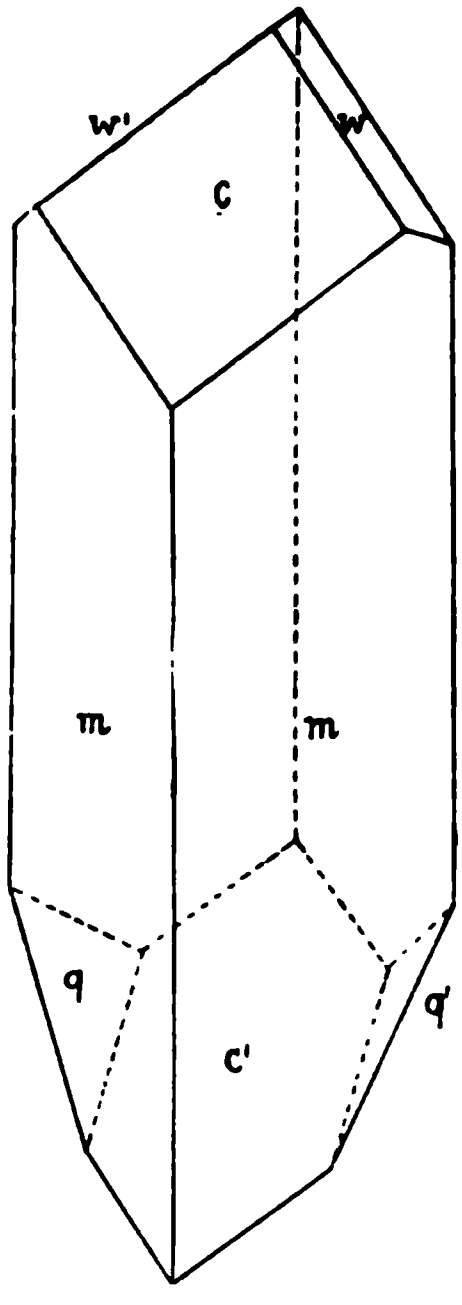


Fig. 5.
2 . 4 . 6 . tribromobenzonitrile.

Par recristallisation dans le benzène le 2 . 4 . 6 . tribromo-benzonitrile fut obtenu en bons cristaux.

Examen cristallographique de M. Jaeger.

„Recristallisés dans le benzène les cristaux de ce produit, qui est fusible à 128°, ont les formes les plus bizarres. Souvent les individus sont des cristaux

jumeaux selon |001|, quelquefois des cristaux unicites, aplatis selon |001|; mais cet habitus est souvent entièrement méconnaissable à cause de la plus grande évidence de *r*, *k*, *e* et *h* par exemple.

Recristallisée dans l'acétone, la combinaison est long-prismatique selon l'axe *c*, avec seulement |110|, |001| et |$\bar{2}23$| (voir fig. 5).

La symétrie est monoclinique-domatique; la combinaison a donc seulement le plan de symétrie unique, et point de centre de symétrie.

$$a : b : c = 1.2113 : 1 : 1.1025.$$
$$\beta = 44°23\,{}^3/_4'$$

Formes observées:

c = |001|, le plus souvent très évidente;
a = |100|, petite, ou manquant totalement;
m = |110|, très développée et très luisante;
o = |$\bar{8}8\bar{1}$|, grande et reflétant fortement;
r = |$\bar{8}0\bar{1}$|, large et très luisante;
s = |607|, étroite, mais donnant de bons reflets;
t = |$\bar{4}03$|, bien développée et reflétant fortement;
p = |$11\bar{1}$|, très étroite;
ϖ = |$\bar{5}57$|, et *v* = |$\bar{3}37$|, aussi étroites, mais donnant de bons reflets;
g = |$\bar{5}58$|, étroite et souvent à surface courbe;
ϖ est rayée distinctement parallèlement à |110|.

	Angles mesurés:	Calculés:
$m : c = (110) : (001)$	* 56°58′	—
$m : a = (110) : (100)$	* 40 18	—
$c : o = (001) : (\bar{8}8\bar{1})$	* 52 13	—
$c : r = (00\bar{1}) : (\bar{8}0\bar{1})$	39 23	39°23 ²/₃′
$r : s = (\bar{8}0\bar{1}) : (607)$	89 36	89 38 ¹/₃
$s : t = (607) : (\bar{4}03)$	30 6	30 8 ¹/₂
$c : p = (001) : (1\bar{1}\bar{1})$	69 58 (environ)	70 44
$o : \varpi = (\bar{8}8\bar{1}) : (\bar{5}57)$	74 40 ¹/₂	74 38
$\varpi : v = (\bar{5}57) : (\bar{3}37)$	23 28 ¹/₂	23 39 ¹/₂
$o : v = (\bar{8}8\bar{1}) : (\bar{3}37)$	97 59	98 17 ¹/₂
$c : v = (001) : (\bar{3}37)$	30 35	30 43 ¹/₂
$c : g = (001) : (\bar{5}58)$	46 30	46 29 ¹/₂
$g : m = (\bar{5}58) : (\bar{1}10)$	76 30	76 32 ¹/₂

$p : m = (11\bar{1}) : (110) =$	53 8	(environ)	52 18
$c : a = (001) : (100) =$	44 26		44 23 $^3/_4$
$o : r = (881) : (801) =$	37 34 $^1/_2$		37 33.

Plan de clivage complet selon {001}.

Le premier diamètre se trouve presqu'à angle droit avec {001}; l'angle des axes est petit.

Des recherches plus étendues n'étaient pas possibles.

La déviation de la loi des intersections simples et rationelles des axes est probablement causée par la structure lamellaire de macles polysynthétiques selon {001}, d'où il résulte que les valeurs des angles dans les zones de {110} et {101} présentent des oscillations."

2.4.6. *Tribromobenzamide.*

M. Sudborough [1]) prépara la tribromobenzamide par chauffage en tube clos; je l'ai préparée avec succès dans un ballon ouvert.

Un mélange de:

2.4.6. tribromobenzonitrile	5 gr.
d'acide sulfurique concentré	20 c.c.
d'eau	15 c.c.

fut chauffé pendant quelques heures dans un ballon, muni d'un tube à reflux, qui fut agité de temps en temps, jusqu' à ce que le nitrile eût disparu. Après avoir été versée dans l'eau, l'amide fut recristallisée; pt. de fus. 195°. Cette recristallisation donne lieu à quelques observations. Lorsque la recristallisation est faite dans l'alcool en solution peu diluée, l'amide se cristallise en longues aiguilles, qui un jour plus tard (dans le liquide-mère) se sont transformées d'elles mêmes en cristaux compacts. Quelquefois cependant ce fait ne fut pas constaté; lorsqu'on séparait alors les cristaux du liquide-mère, ils s'effleurissaient à l'air; ils contenaient donc évidemment de l'alcool de cristallisation.

---

[1]) Sudborough, Jackson et Lloyd, Journ. Chem. Soc. 71, p. 230.

Recristallisé dans le benzène le produit formait d'abord des aiguilles, qui se transformaient après en cristaux compacts.

D'un mélange d'acétone et de benzène, pourvu que la quantité d'acétone soit suffisante, les cristaux compacts, limpides et très luisants se déposent de suite.

Examen cristallographique de M. Jaggar:

„Les cristaux obtenus par cristallisation dans le benzène et dans l'alcool sont identiques.

Les cristaux sont grands, limpides et incolores, la zone verticale montre souvent des plans rayés.

La combinaison est monoclinique prismatique.

$$a : b : c = 2.1655 : 1 : 1.1092$$
$$\beta = 83°45'.$$

Formes observées:

$a = |100|$, très évidente;

$c = |001|$, bien formée et ainsi que:

$o = |\bar{1}12|$ et $r : |\bar{1}01|$ reflétant très nettement;

$s = |101|$, étroite mais luisante; manquant souvent totalement;

$p = |210|$ et $m = |\bar{1}10|$, presque de même largeur, et souvent rayée en sens vertical.

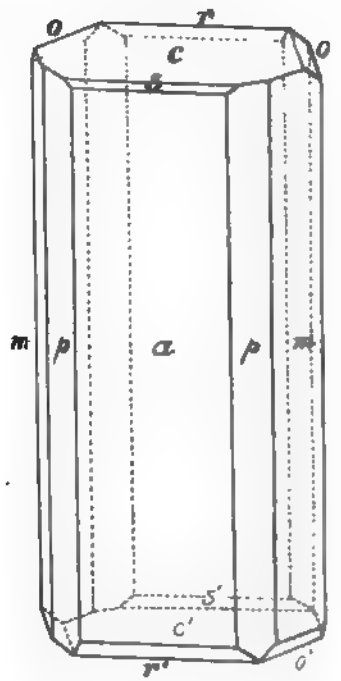


Fig. 6.
1.4.6.tribrome-benzamide.

	Angles mesurés.	Calculés.
$a : c = (100) : (001)$	= *88°45	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	= *67°55	—
$o : o = (\bar{1}\bar{1}2) : (\bar{1}12)$	= *57°30	—
$a : s = (100) : (101)$	= 58 15	58° 0¼′
$s : c = (101) : (001)$	= 25 29	25°44¾
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$	= 28 19	28 20
$m : o = (\bar{1}10) : (\bar{1}12)$	= 60 32	60 37¾
$o : c = (112) : (001)$	= 31 58	31 59½
$c : m = (001) : (110)$	= 87 30	87 22¼
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{1}12)$	= 82 24	82 37¼
$m : m = (\bar{1}10) : (110)$	= 49 46	49 50
$m : p = (110) : (210)$	= 17 56	17 58⅔
$p : a = (210) : (100)$	= 47 8	47 6⅓

Clivage complet selon {100}, où se montre dans la lumière convergente une hyperbole sombre.

Le plan des axes optiques est probablement {010}".

Acide 2 . 4 . 6 . *tribromobenzoïque.*

La transformation de l'amide en acide fut exécutée selon la méthode de M. Bouveault: 3 gr. de nitrite de sodium dans 10 c.c. d'eau furent introduits dans un mélange:

d'amide	10 gr.
d'acide sulfurique concentré	50 c.c.
d'eau	18 c.c.

tout en refroidissant avec de l'eau. Après avoir été chauffé le produit fut versé dans l'eau et le précipité dissout dans de la soude caustique; après filtration on précipita avec de l'acide chlorhydrique et on recristallisa dans le benzène. Pt. de fus. 194°.

Il va sans dire que la préparation de l'acide du nitrile peut aussi bien avoir lieu sans isoler l'amide.

Après la transformation du nitrile en amide il faut ajouter de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la même concentration est obtenue, après quoi l'on ajoute le nitrite.

Le chlorure de 2 . 4 . 6 . *tribromobenzoyle.*

Il fut préparé de l'acide avec la quantité calculée de pentachlorure de phosphore [1]). L'oxychlorure de phosphore ne fut pourtant pas distillé sous pression réduite, mais le contenu du petit ballon, refroidi, fut versé dans l'eau froide, et agité jusqu'à ce que la masse fût devenue solide. Après avoir été exprimé, le chlorure fut recristallisé dans l'essence de pétrole (pt. d'éb. 30°—50°); il s'en déposait en cristaux limpides. Point de fusion 48.°5.

Examen cristallographique de M. Jaeger.

„Le chlorure de 2 . 4 . 6 . tribromobenzoyle, fusible à 48.°5, se cristallise dans l'essence de pétrole en de magnifiques cristaux, incolores, limpides et excessivement luisants La

[1]) Sudborough, Journ. chem. Soc. 67, p. 596.

symétrie est triclinique-pinacoïdale, quoiqu'elle se rapproche beaucoup de la symétrie monoclinique.

Les paramètres sont:

$$a : b : c = 1.9341 : 1 : 1.0041.$$

$A = 87°59'$ $\alpha = 89°54^3/_5'$
$B = 108°50'$ $\beta = 108°43^3/_4'$
$C = 84°\ 0'$ $\gamma = 84°21'$

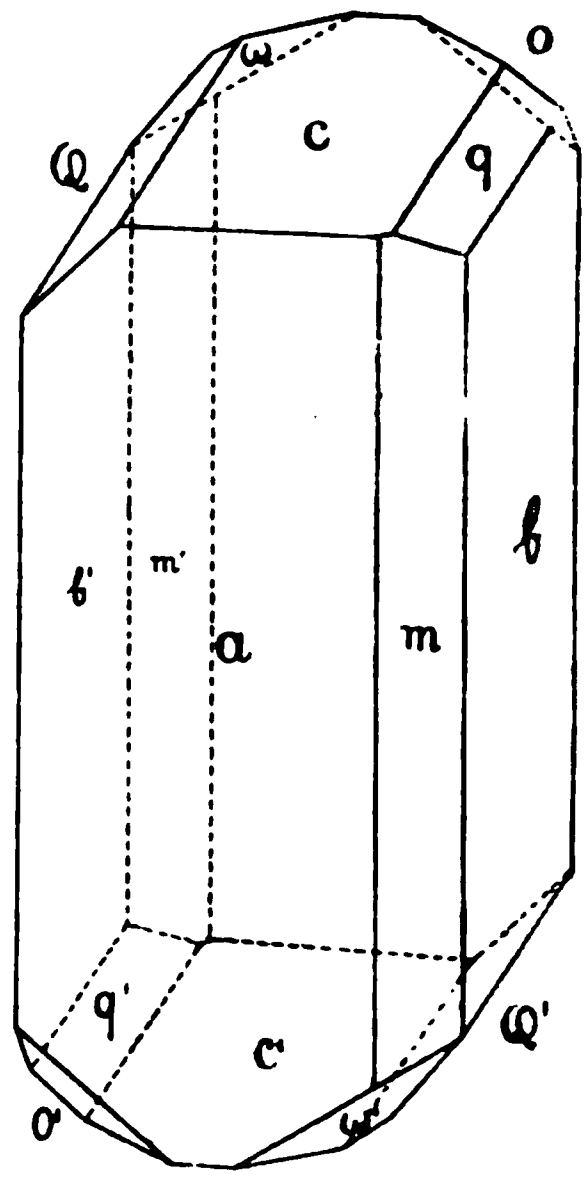


Fig. 7.
Chlorure de 2 . 4 . 6 . tribromo-benzoyle.

Formes observées:

$a = \{100\}$, toujours très evidente et donnant de bons reflets;

$b = \{010\}$, quelquefois presque aussi large que a, mais parfois beaucoup plus étroite;

$m = \{110\}$, bien développée et donnant des reflets nets;

$c = \{001\}$, le plus souvent large et très luisante;

$Q = \{0\bar{1}1\}$, large et luisante;

$q = \{011\}$, un peu plus étroite, mais reflétant nettement;

$o = \{\bar{9}34\}$ et $\omega = \{\bar{9}\bar{3}4\}$, toutes les deux développées presque aussi fortement, et donnant de bons reflets; parfois elles sont même plus grandes que b;

peut-être que $p = \{2\bar{3}0\}$ est indiquée quelquefois.

	Angles mesurés:	Calculés:
$a : b = (100) : (010) =$	*96° 0′	—
$c : b = (001) : (010) =$	*92° 1	—
$a : c = (100) : (001) =$	*71 10	—
$a : m = (100) : (110) =$	*66 4	—
$c : Q = (001) : (0\bar{1}1) =$	*42 44	—
$m : b = (110) : (010) =$	29 56	29°56′
$c : q = (001) : (011) =$	44 36	44 40
$b : q = (010) : (011) =$	47 24	47 21
$Q : b = (0\bar{1}1) : (0\bar{1}0) =$	45 16	45 15
$c : \omega = (001) : (9\bar{3}\bar{4}) =$	62 35	62 50$^2/_3$
$\omega : a = (9\bar{3}\bar{4}) : (100) =$	56 34	56 49
$p : a = (2\bar{3}0) : (100) =$	65 0 (environ)	64 48

Plan de clivage complet selon $\{100\}$, bon selon $Q\{0\bar{1}1\}$.

L'habitus est pour la plupart isométrique, allongé un peu selon l'axe c; pourtant l'on trouve souvent des cristaux épais et de forme plate selon $\{100\}$.

La 1• bissectrice se trouve en position presque verticale sur $\{100\}$.

L'image axiale ne diffère que peu de celle d'un cristal uniaxe, à cause de la petitesse de l'angle des axes. Dispersion extrêmement faible: $\rho < v$, de caractère rhombique; le plan des axes est $\{010\}$. Double réfraction positive. Il est impossible de marquer la différence entre l'angle d'extinction sur c et b et un angle droit."

2.4.6. *Tribromobenzophénone.*

La 2.4.6. tribromobenzophénone fut obtenue par le chlorure de 2.4.6. tribromobenzoyle et le benzène, dissous dans le sulfure de carbone, et en présence de chlorure d'aluminium. Recristallisée dans un mélange de benzène et d'essence de pétrole elle devint fusible à 147°. Un mélange du produit avec la tribromobenzophénone, obtenue antérieurement, avait le même pt. de fus. L'identité des deux produits fut aussi constatée par M. Jaeger (voir pag. 344).

Action de la solution alcoolique de potasse caustique.

Le résidu A fut chauffé à l'ébullition avec un excès d'essence de pétrole. Laissé tranquille pendant longtemps, le liquide ne déposait que peu de cristaux, qui étaient de couleur brune, enveloppés d'un liquide brun. On n'obtint des cristaux incolores qu'en chauffant à l'ébullition le produit, après l'avoir exprimé, en solution faible dans l'essence de pétrole avec une bonne quantité de noir animal. A une répétition de l'expérience la cristallisation est facilitée de beaucoup par l'introduction de quelques cristaux dans la solution dans l'essence de pétrole; ils s'accroissent lorsque l'essence est évaporée lentement. L'on déverse la couche huileuse de couleur brune, aussitôt qu'elle s'est

formée et l'on purifie les cristaux de la manière mentionnée ci-dessus. Ces cristaux sont fusibles à 63.°5, c. à. d. le pt. de fus. du 4. bromobenzhydrol (voir pag. 342). Un mélange du produit et du 4. bromobenzhydrol avait le même pt. de fus.

Pour confirmer la justesse de ce résultat le produit fut oxydé avec de l'acide chromique en solution dans l'acide acétique; recristallisé dans l'essence de pétrole le produit d'oxydation était fusible à 82.°5, le pt. de fus. de la 4. bromobenzophénone. Un mélange de ce corps et du produit obtenu avait le même pt. de fus.

Sous l'action de la solution alcoolique de potasse caustique les deux atomes de brome en position ortho ont été remplacés par des atomes d'hydrogène, et en outre le groupe cétonique a été réduit au groupe alcoolique. Voici ce qui explique la grande quantité de résine d'aldéhyde qui s'est formée — quantité qui fut visiblement plus grande que dans les expériences précédentes — et la présence de beaucoup de brome dans le liquide.

Un dosage de brome a confirmé ce résultat:

0.2870 gr. donnèrent 0.2011 gr. d'AgBr.

Trouvé: 29.82 % Br.

Calculé pour $C_{13}H_{11}OBr$: 30.41 % Br.

On ne trouva point d'acide organique dans le filtratum B, de sorte qu'il n'y avait pas eu de scission, sinon une scission presque imperceptible.

6. 4. Méthylbenzophénone

$4 . CH_3 . C_6H_4 . CO . C_6H_5$.

La 4. méthylbenzophénone fut préparée en faisant réagir le toluène sur la combinaison $C_6H_5 . CO . Cl . AlCl_3$ en solution dans le sulfure de carbone. Le produit brut fut distillé et recristallisé dans l'alcool. Après la recristallisation le point de fusion est de 56,°5, qui est le point de fusion de la combinaison para. Par évaporation des liquides-mères on obtint un résidu, qui se solidifia partiellement lorsqu'on y

eut introduit un cristal de la combinaison para. Pour séparer ces cristaux du liquide je me suis servi d'un appareil centrifuge. Le point d'ébullition de la partie principale de ce liquide se trouva entre 313°—317°; évidemment nous avons donc à faire à la combinaison ortho à l'état impur; la purification ne fut pas continuée. Par l'action du toluène sur la combinaison du chlorure de benzoyle avec le chlorure d'aluminium il se forme donc un mélange des combinaisons ortho et para, comme c'est toujours le cas [1]).

Action de la solution alcoolique de potasse caustique.

Le résidu A fut recristallisé dans l'essence de pétrole en présence de noir animal. On obtint ainsi des cristaux parfaitement incolores, pt. de fus. 55°, qui est le pt. de fus. du 4. méthylbenzhydrol. Afin de pouvoir comparer les deux produits, le 4. méthylbenzhydrol fut préparé par réduction de la 4. méthylbenzophénone, en solution dans de la potasse caustique alcoolique, par la poudre de zinc. Après recristallisation dans l'essence de pétrole le produit fut fusible à 55°, ainsi qu'un mélange des deux produits. La 4. méthylbenzophénone a donc été transformée par réduction en 4. méthylbenzhydrol.

Il ne fut point trouvé d'acide organique dans le filtratum B.

7. 2.4.6. Triméthylbenzophénone $2.4.6.(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_5$.

La 2.4.6. triméthylbenzophénone (phénylmésitylcétone) fut obtenue en ajoutant à un mélange de:

chlorure de benzoyle.	28 gr.
de chlorure d'aluminium	30 gr.
de sulfure de carbone	100 c.c.

[1]) M. Boëseken m'a écrit qu'il faut lire dans sa communication Rec. 19 p. 23: „Les cétones.... $C_6H_5.CO.C_6H_4CH_3$ p. d. f. 58°.... sont obtenues avec un rendement théorique", que ce n'est point la combinaison para pure mais la cétone brute qui a été obtenue avec un rendement théorique, et que la combinaison para à pt. d. f. 58° en fut obtenue par recristallisation.

un mélange de 24 gr. de mésitylène dans 50 c.c. de sulfure de carbone, en refroidissant. L'action vive terminée, on chauffa au bain-marie jusqu'à ce que le dégagement de gaz chlorhydrique eût cessé. Alors le produit fut versé dans l'eau, la solution dans le sulfure de carbone lavée dans un entonnoir à décantation avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec de l'eau et de la potasse caustique. Après cela la solution fut agitée au moyen d'un moteur pendant une demi-journée avec une solution concentrée de potasse caustique et séchée avec de la potasse caustique solide. Le sulfure de carbone en fut séparé par distillation, le résidu distillé et recristallisé dans l'essence de pétrole, pt. d'éb. 30°—50°, par un bon froid d'hiver. La cétone purifiée de cette manière est absolument inodore; pt. de fus 35°; pt. d'éb. 326,°5—327° sous 777 m.m.; rendement environ 80% [1]).

Action d'une solution alcoolique de potasse caustique.

Le résidu A fut recristallisé dans l'essence de pétrole, pt. d'éb. 30—50°, par un bon froid d'hiver; pt. de fus. 35°, c-à-d. le même que de la phénylmésitylcétone. Un mélange des deux produits avait le même pt. de fus. L'ébullition avec la solution alcoolique de potasse caustique n'avait donc produit aucun effet.

8. 4. Phénylbenzophénone

$$4 . C_6H_5 . C_6H_4 . CO . C_6H_5.$$

Dans le Handbuch de Beilstein 3ième ed. III p. 257 on lit:

1°. Benzoyl-biphényle $C_{12}H_9 . CO . C_6H_5$, du biphényle et

[1]) M. Louise (Ann. chim. phys. [6] 6 p. 209) écrit que le triméthylbenzhydrol commence par se déposer de tous les dissolvants à l'état huileux, et qu'il finit par se solidifier; pt. de fus. 34°. J'ai trouvé, qu'il est possible de le recristalliser dans l'essence de pétrole (pt. d'éb 30°—50°) pendant une forte gelée; le pt. de fus. s'éleva de beaucoup. J'ai réussi à le fixer à 40°; puisque la gelée diminua en force (une petite élévation de température suffit pour empêcher l'expérience) il m'a été impossible d'arriver à élever encore le pt. de fus.

du chlorure de benzoyle en présence de chlorure d'aluminium, pt. de fus. 106°.

2°. p. Phénylbenzophénone, par oxydation du p. benzylbiphényle, pt. de fus. 104°.

Il me parut bien probable, que ces deux combinaisons étaient identiques, et que la combinaison nommée sous 1° était de même la combinaison para. M. Wolf [1]) ne donne rien sur la structure. M. Perrier écrit [2]): „par l'action de biphényle sur $C_6H_5 . CO . Cl . AlCl_3$ en solution de sulfure de carbone, il se forme, après un traitement à l'eau, un produit, fusible à 106°, qui est identique au p. benzoyl-diphényle de Wolf''. Cependant il est impossible de trouver le moindre indice dans la publication de M. Wolf, qu'il ait eu affaire à la combinaison para. Il faut donc que la structure du benzoyl-biphényle de Wolf soit encore déterminée, détermination que j'ai faite par oxydation. Il se forme alors l'acide p. benzoylbenzoïque. Par ce résultat la structure est reconnue comme para, ce qui prouve l'identité des deux dérivés de la benzophénone, mentionnés ci-dessus.

M. Wolf ne donne point de renseignement précis sur la préparation. Pour empêcher la formation d'une combinaison bibenzoylbiphénylique, j'ai pris un excès de biphényle, et j'ai aussi exécuté la préparation dans le sulfure de carbone, puisque M. Perrier fait comprendre, que dans l'action du biphényle sur $C_6H_5 . CO . Cl . AlCl_3$ dans le sulfure de carbone il ne se forme point (ou du moins en quantité négligeable) d'isomère.

Voici la méthode de préparation:

Un mélange de:

chlorure de benzoyle.	14 gr.
de sulfure de carbone	100 c.c.
de chlorure d'aluminium	15 gr.

fut chauffé doucement. Après le refroidissement on y ajouta

---

[1]) Ber. **14**, p. 2032.

[2]) Comptes rendus **116**, p. 1298.

30 gr. de diphényle. Ce mélange fut chauffé au bain-marie. Après avoir ajouté de l'eau, on lava successivement la solution de sulfure de carbone avec de l'acide chlorhydrique, de l'eau, une solution de soude caustique et de l'eau, qui tous avaient été quelque peu chauffés. Le sulfure de carbone évaporé, l'excès de diphényle fut entraîné par la vapeur d'eau, le résidu distillé et recristallisé dans l'alcool, puis dans un mélange d'acétone et d'essence de pétrole. Pt. de fus. 102°; pt. d'éb. 419—420° [1]) sous 744 m.m.

Par oxydation de ce produit avec du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique il se forme de l'acide p. benzoylbenzoïque, pt. de fus. 197°.5, identique à l'acide p. benzoylbenzoïque, obtenu par oxydation de la p. méthylbenzophénone avec du permanganate de potassium [2]), pt. de fus. 197°.5. Un mélange des deux produits avait le même point de fusion.

Action de la solution alcoolique de potasse caustique.

Le résidu A fut recristallisé dans l'essence de pétrole en présence de noir animal, dont il se déposa en aiguilles feutrées parfaitement incolores. En recristallisant le produit dans une grande quantité d'alcool (dans lequel il est très soluble) l'on obtint de meilleures aiguilles. Pt. de fus. 96°.

Analyse.

0.2434 gr. donnèrent 0.7829 gr. de CO_2 et 0.1461 gr. de H_2O.

trouvé: 87.72 % C; 6.66 % H.

calculé pour $C_{19}H_{16}O$: 87.69 % C; 6.15 % H.

La 4. phénylbenzophénone a donc été réduite au 4. phénylbenzhydrol.

Il ne fut point trouvé d'acide organique dans le filtratum B.

[1]) Voir la note page 344.

[2]) Mon. 28, p. 1224.

9. Phényl. α. naphtyl-cétone.

Le résidu A fut recristallisé dans un mélange de benzène et d'essence de pétrole, puis distillé (par le chauffage la couleur brune devint très claire). La recristallisation fut répétée dans l'alcool. Pt. de fus 88°. Un mélange du produit et du phényl. α. naphtylcarbinol (obtenu par réduction de phényl. α. naphtylcétone avec l'amalgame de sodium; pt. de fus. 88°) eut le même point de fusion. La phényl. α. naphtylcétone a donc été réduite au phényl. α. naphtylcarbinol.

Il ne fut point trouvé d'acide organique dans le filtratum B.

Déventer, Mars 1908.

Laboratoire de chimie de l'école moyenne.

HENRI-GUILLAUME BAKHUIS ROOZEBOOM,

PAR *M.* W. STORTENBEKER.

Longtemps encore les chimistes se rappelleront avec un sentiment douloureux les premiers mois de l'année 1907. En quelques semaines ils ont eu à regretter la mort de MENDELEJEW (2 février), de MENSCHUTKIN (5 février), de BAKHUIS ROOZEBOOM (8 février), de MOISSAN (20 février), et enfin de BERTHELOT (9 mars). Si parmi ces hommes éminents il y en avait dont le terme naturel de la vie ne pouvait plus être très éloigné, d'autres-BAKHUIS ROOZEBOOM et MOISSAN-furent enlevés en pleine activité, et lorsque la science avait lieu d'attendre de leur génie encore bien des travaux fructueux.

Nous éprouvons d'autant plus leur perte que tous ces savants étaient, à leur époque, dans leur pays, comme les représentants de cette partie de la science, qu'ils cultivaient par préférence. Pour les Néerlandais, BAKHUIS ROOZEBOOM était devenu, après la mort de RETGERS, le départ de M. VAN 'T HOFF, le centre de la science nouvelle, de la chimie physique. Nous sentions tous quelle force émanait de lui, comme il nous donnait l'exemple de l'activité, de la coopération dans le travail, du culte désintéressé de la science.

Wm Baldwin Rounsaville

HENRI-GUILLAUME BAKHUIS ROOZEBOOM [1]) naquit à Alkmaar le 24 octobre 1854. Il était fils unique de parents de modeste condition: JEAN-HENRI BAKHUIS ROOZEBOOM, alors âgé de 43 ans et MARIE RENSEN, 40 ans. De 1867 à 1872 le jeune homme suivit dans sa ville natale les classes de l'école secondaire, et s'y distingua bientôt dans presque toutes les branches par son intelligence. Surtout le directeur de l'école BOEKE, docteur en chimie, s'intéressait vivement à lui, tandis que l'élève à son tour, se sentait attiré vers un maître si aimable. BAKHUIS ROOZEBOOM passa l'examen final qui clot la période scolaire avec beaucoup de distinction. Pour un jeune homme aussi doué il n'y avait alors qu'une seule voie: l'Université; un examen dans les langues classiques et les mathématiques y donnait accès, et BOEKE conseilla à son ex-élève de s'y préparer. Sur la demande de BOEKE le pasteur DE VRIES VAN HEYST consentit à donner des leçons de latin à son protégé, et l'ancien „gymnasii rector" DE GELDER des leçons de grec. En outre BOEKE lui permit de travailler dans son laboratoire, où il s'exerça en chimie analytique, et prit part aux recherches du maître. Celui-ci l'invita aussi à venir passer une soirée par semaine dans son cabinet d'étude; ces heures étaient consacrées à la théorie.

En 1873 BAKHUIS ROOZEBOOM fit la connaissance de M. VAN BEMMELEN, alors directeur de l'Ecole secondaire d'Arnhem, plus tard (1874—1901) professeur à l'Université de Leide, ce qui a été de la plus grande importance pour son avenir. M. VAN BEMMELEN ayant été chargé par le gouvernement d'analyser les terres provenant des „polders" de l'Y, alors récemment desséchés, avait besoin d'un aide temporaire. Il écrivit à BOEKE, son beau-frère, qui lui recommanda son élève; et bientôt M. VAN BEMMELEN trouva l'occasion d'apprécier le travail rapide et intelligent de celui-ci.

---

[1]) Pour plus de détails voir l'éloge prononcé par M. HOLLEMAN le 14 février 1907 (Chemisch Weekblad 1907; n°. 9), le mémoire de M. VAN BEMMELEN (Chemisch Weekblad 1907; n°. 17), la nécrologie par M. M JORISSEN et RINGER (Mannen van Beteekenis, tome 37).

Toutefois, après avoir été reçu à l'université, les ressources restreintes de ses parents ne lui permettant pas de faire face aux dépenses de ses études, il accepta une place au laboratoire de M. MOUTON à la Haye, et s'occupa d'analyses industrielles, alimentaires, etc., jusqu'à ce qu'en 1878 un accident (l'incendie de l'usine et du laboratoire où il travaillait, et qui ne furent plus rebâtis) l'obligea de chercher un autre emploi.

Alors M. VAN BEMMELEN le fit nommer préparateur à Leide, pour lui fournir l'occasion de faire ses études. C'était un peu contre l'usage qui veut un gradué pour cet emploi, mais l'avenir a justifié M. VAN BEMMELEN.

Au début les examens, les devoirs de sa charge, occupaient fort le jeune étudiant, mais le chemin lui fut aplani autant que possible. Puis, lorsque ses travaux l'eurent signalé comme un chimiste de premier ordre, M. VAN BEMMELEN le déchargea d'une grande partie de ses devoirs; de sorte que BAKHUIS ROOZEBOOM se trouva assez libre pour pouvoir se vouer presque entièrement à ses recherches. Pas tout à fait, pourtant. Car le 23 avril 1879 il s'était marié avec M^lle^ C. E. WINS, et bientôt les besoins d'une famille qui augmentait rapidement exigeaient plus de revenus. C'est alors qu'il demanda la place de professeur à l'Ecole secondaire des jeunes filles à Leide, place qu'il occupa jusqu'à son départ pour Amsterdam en 1896.

A cette époque il fit ses recherches les plus importantes. On admire surtout chez lui le don d'enchaîner logiquement les faits et d'amener ainsi pas à pas ses conclusions théoriques; ses appareils ingénieux qui, d'abord assez simples, se perfectionnaient à mesure que les problèmes à étudier devenaient plus compliqués; son aptitude admirable, enfin, à faire parler les diagrammes graphiques.

En 1896 il fut nommé professeur de chimie à l'Université d'Amsterdam, à la place de M. VAN 'T HOFF. Alors il parut combien BAKHUIS ROOZEBOOM était capable de se développer

dans toutes les directions. Ayant senti jusqu'ici peu de vocation pour l'enseignement, il se montra un professeur excellent par son originalité, sa verve et son éloquence. Après s'être voué à ses recherches personnelles dans la paisible ville de Leide, il se vit placé à la tête d'un laboratoire très fréquenté dans une grande ville commerciale. Qui ne s'y serait senti un peu déplacé dans les premiers temps? Chez lui, on ne s'en est presque pas aperçu.

Bientôt il sut apprécier les relations d'amitié qui s'établirent entre lui et ses collègues: M. VAN DER WAALS, LOBRY DE BRUYN et, après la mort prématurée de ce dernier, M. HOLLEMAN; le contact journalier avec un grand nombre d'élèves, et en premier lieu avec ceux qui remplissaient au laboratoire la fonction de „lector'' ou de préparateur, comme M. M. COHEN, SMITS, VAN LAAR, JAEGER; l'occasion enfin d'expliquer et de propager ses vues. Quoiqu'il ne fît plus des recherches expérimentales lui-même, il s'intéressait si vivement au travail des autres, qu'il exprima plusieurs fois le désir d'être à la tête d'un grand laboratoire où toutes les forces du pays seraient centralisées.

La medaille, il faut le dire, avait son revers. Outre la direction du laboratoire proprement dit, sa charge de professeur lui donnait une somme considérable de travail: les cours, un cours élementaire pour les futurs médecins, un cours supplémentaire, un autre où il traitait de la règle des phases pour les chimistes plus avancés, les examens, les thèses à approuver. En outre il avait encore des travaux d'un ordre plus pratique, ou comme membre de différentes commissions.

Déjà à Leide BAKHUIS ROOZEBOOM avait pris part à des recherches hygiéniques: pour décider si les eaux d'égout de la Haye, en se déchargeant dans la mer, pourraient souiller les eaux affectées aux bains, ou pour découvrir pourquoi un dépôt d'oxyde ferrique se formait dans les conduites d'eau de la ville d'Arnhem. A Amsterdam il fut membre de la commission du contrôle de la circulation monétaire, de celle de l'enseignement supérieur libre, etc.

En 1901 il publia la première partie de son livre longtemps prémédité sur „les équilibres hétérogènes, considérés du point de vue de la théorie des phases" [1]); la deuxième partie parut en 1904, tandis que les autres sont restées, hélas, inachevées. Un de ses plus grands soucis a été, que son livre avançait si lentement, faute de loisirs pour s'y vouer.

M. VAN BEMMELEN, qui l'a connu le plus intimement, dit de son caractère: „il était toujours vif et joyeux, d'une excellente humeur, d'une grande activité. Je ne l'ai jamais vu maussade, ennuyé ou triste, et en toute occasion il a su vaincre les difficultés. Il était exempt d'ambition exagérée, de vanité personnelle. N'étant pas toujours apprécié à sa valeur, il ne s'en affectait point; il était trop objectif, trop simple, trop modeste, et surtout d'une humeur trop égale pour en être troublé."

Simple comme il était: „totally devoid of any trace of the advertising spirit, he received fewer public honours than might have been expected to follow his notable achievements, and every one must feel regret that the scientific world did not in his lifetime more adequately recognise his service" (M. CHATTAWAY dans „Nature").

En effet, en dehors de l'Académie des sciences à Amsterdam (en 1890), aucune Académie ne le reçut parmi ses élus, aucun prix, aucune décoration ne lui fut accordé.

Simple comme sa personne, était encore sa vie de famille. Père de six enfants, il eut le malheur de perdre la fille aînée en 1904 après une longue maladie.

Sa santé avait toujours été excellente. M. VAN BEMMELEN déclare qu'à Leide il n'avait jamais été indisposé, mais à la longue sa constitution un peu frêle ne put supporter le surcroît de travail qu'il s'imposait. Durant l'été de 1906 on l'entendit se plaindre de lassitude, et quoique les vacances

---

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Braunschweig.

lui eussent rendu une grande partie de son élasticité, il ne put résister à une pleurésie, suivie d'une pneumonie qui le frappa en janvier 1907. Le 30 janvier il se rendit pour la dernière fois à son laboratoire, vendredi le 1er février il dut rester au lit, la maladie s'agrava de jour en jour et il mourut dans la nuit du 7 au 8 février [1]).

L'oeuvre scientifique de Bakhuis Roozeboom peut assez facilement se diviser en trois périodes: la première, de 1881—1887, est celle des recherches sur la dissociation et de l'établissement de la règle des phases; dans la deuxième (1888—1895) il applique cette règle à quelques cas intéressants d'équilibre chimique et démontre ainsi son utilité; la troisième, enfin, de 1896—1907, est celle de son séjour à Amsterdam, où il la développe en une théorie, un système.

I.

Dans l'introduction de sa thèse, soutenue en 1884 (le 7 juin) Bakhuis Roozeboom disait:

„Ce fut en 1857 que H. Sainte-Claire Deville fonda la théorie de la dissociation.

Avec beaucoup de raison Dumas put dire plus tard de cette découverte: „une des plus grandes acquisitions, non seulement de la chimie, mais de la philosophie naturelle; un phénomène capital, qui a ouvert une voie nouvelle à la science".

Malgré leur variété la plupart des corps étudiés se rangent dans les deux catégories suivantes:

1. Corps solides, liquides et gazeux, qui se résolvent en deux gaz, p. e. PCl_5, AzH_4Cl, H_2SO_4, $C_2H_4O_2$, $C_5H_{11}Br$, Az_2O_4, HI, etc.

2. Corps solides, qui se résolvent en un solide et un gaz, p. e. $CaCO_3$, $AgCl.3\,AzH_3$, $Na_2HPO_4.12\,H_2O$, $SeO_2.HCl$, IrO_2, etc.

---

[1]) Mme Bakhuis Roozeboom n'a pas longtemps survécu à son mari. Elle est morte le 31 juillet 1908. (Note pendant la correction).

Tandis que la dissociation des corps de la première classe se montrait assez compliquée, on a trouvé pour ceux de la seconde une loi fort simple (loi de DEBRAY), à laquelle la marche de leur dissociation obéit.

Depuis peu une nouvelle classe a été étudiée quant à sa dissociation, c. à d. les hydrates de gaz, donnant naissance à un liquide et à un gaz, qui en même temps se dissout dans le liquide".

Ce sont les recherches de M.M. ISAMBERT, WROBLEWSKI, CAILLETET et DE FORCRAND, que l'auteur a ici en vue. Mais quoique ces recherches eussent démontré que les hydrates de gaz suivent en général la loi de DEBRAY, de sorte que leur tension de dissociation était c o n s t a n t e pour une température déterminée, l'étude approfondie en était encore à faire. Même la composition exacte de la plupart d'entre eux était inconnue.

Les travaux sur les hydrates de gaz furent exécutés et publiés de 1884—1886 [1]), d'abord ceux sur les hydrates de l'acide sulfureux, du chlore, du brome et de l'acide chlorhydrique, plus tard celui sur l'acide bromhydrique. Prenons comme exemple l'hydrate cristallisé $SO_2 . 7 H_2O$.

En premier lieu la tension de dissociation de l'hydrate se montra f i x e, c. à d. indépendante de la q u a n t i t é dissociée, mais s'élevant avec la température, ce qui fut constaté pour une série de températures entre 0° et 12°.1. Lorsque la température s'accroît, il y aura donc décomposition d'une partie de l'hydrate, afin de fournir le SO_2 nécessaire pour l'accroissement de la pression, car la „vapeur" de l'hydrate se compose presque en totalité de ce gaz. Il se formera en outre une solution de SO_2, saturée à la tension de l'hydrate, contenant toujours moins d'acide sulfureux que l'hydrate lui-même, mais dont la teneur en SO_2 augmente avec le température. Tant que l'hydrate cristallisé est présent, la q u a n t i t é de cette solution n'a également aucune influence sur la tension.

---

[1]) Voir la liste des publications.

La tension de dissociation de l'hydrate cristallisé peut donc être représentée par une courbe dans le diagramme (p. t.). A 7°.1 elle est égale à une atmosphère, au-dessus de cette température l'hydrate ne peut plus exister dans un vase découvert. A 12°.1 la courbe semble se terminer brusquement, car aussi en vase clos l'hydrate fond et finit par disparaître complètement — et cela même, lorsqu'on introduit dans le tube tant de SO_2, qu'il en reste encore une partie à l'état liquide. Pourtant, ce n'est pas une fusion proprement dite, car la solution saturée contient à ce moment 11 H_2O au lieu de 7. Bakhuis Roozeboom en tire la conclusion — qui fut confirmée par l'expérience — qu' à cette température la tension de l'hydrate devint égale à la tension maximum du SO_2 liquide, saturé d'eau.

Mais la température de 12°.1 n'est pas le point critique absolu de décomposition. En soumettant les cristaux à une pression de plus en plus forte dans le tube de l'appareil Cailletet, il trouve que l'hydrate disparaît à une température de plus en plus élevée. C'est de nouveau une série de tensions fixes, une courbe dans le plan (p. t.). On trouve cependant que cette courbe n'est nullement la continuation de la précédente.

Parmi les systèmes, composés d'acide sulfureux et d'eau, il y en a donc — et c'est là le résultat le plus important — qui suivent la loi de Debray, c. à. d. dont la tension ne dépend que de la température, comme l'hydrate en présence de la solution, ou en présence de SO_2 liquide; il y en a d'autres qui ne la suivent pas, comme la solution seule, dont la tension dépend aussi de la quantité de la solution dans un volume déterminé. Dès qu'un des corps du système disparaît, pour faire place à un autre, il y a une discontinuité dans la courbe des tensions.

Mais cette fixité de la tension de dissociation, de quelles conditions dépend-elle?

Les corps solides pour lesquels la loi de Debray a été établie, et qui se séparent en un solide et un gaz, ou

bien en un liquide et un gaz, sont des combinaisons chimiques. Dans le cas, au contraire, où le corps solide est simplement un produit d'absorption ou de condensation (comme le charbon saturé d'ammoniaque), la tension n'est pas fixe. Le phénomène est-il donc peut-être lié à la présence d'une combinaison chimique?

C'est ce que Bakhuis Roozeboom examina plus tard, en déterminant les tensions de quelques corps liquides; d'une part les tensions d'un composé chimique, comme $NH_4Br.3NH_3$, qui avait l'avantage de pouvoir être mesuré aussi à l'état solide, d'autre part d'une solution, comme celle du chlore dans l'oxychlorure de chrome CrO_2Cl_2. La tension fixe du liquide ne s'observa ni dans l'un, ni dans l'autre cas; mais seulement lorsqu'il s'était séparé un corps solide, lorsque, en général, le système était devenu hétérogène [1]).

Toutefois la signification réelle de ce phénomène ne se montra que par suite de nouvelles recherches sur les hydrates de gaz.

Une expérience de M. Le Châtelier sur la congélation de l'eau en présence de l'hydrate de chlore avait porté Bakhuis Roozeboom à poursuivre ses recherches sur le système (SO_2, eau) au-dessous de 0°. Pour ce système l'ensemble des équilibres possibles est indiqué dans la figure (p. t.) ci-jointe (fig. 1). Les points des courbes y indiquent les tensions fixes, ceux en dehors des courbes, les tensions variables. Il y a sept courbes, pour les systèmes suivants:

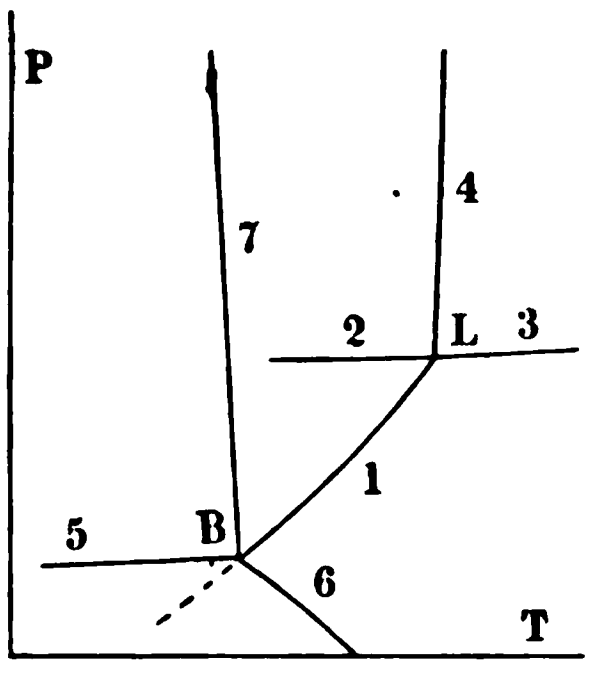


Fig. 1.

courbe 1. l'hydrate solide SO_2, $7H_2O$, la solution saturée et le gaz (humide);

[1]) Comp. Die heterogenen Gleichgewichte, etc. II, p. 54, 55 (Note pendant la correction).

courbe 2. l'hydrate, SO_2 liquide (saturé d'eau) et SO_2 gazeux;

courbe 3. (à peu près le prolongement de II) la solution, SO_2 liquide, SO_2 gazeux;

courbe 4. l'hydrate, la solution, SO_2 liquide (sous pression);

courbe 5. l'hydrate, la glace, SO_2 gazeux;

courbe 6. la glace, la solution, SO_2 gazeux;

courbe 7. l'hydrate, la glace, la solution (sous pression).

Dans les points B et L (nommés plus tard points quadruples) sont donc présents:

en B: l'hydrate, la glace, la solution et SO_2 gazeux;

en L: l'hydrate, la solution, SO_2 liquide et SO_2 gazeux.

L est le „point de décomposition en vase clos," où, sous la pression du gaz, l'hydrate se décompose toujours, même en présence d'acide sulfureux liquide.

Nous avons déjà remarqué cependant, que la solution n'a pas encore atteint en L la composition de l'hydrate, elle est plus riche en eau. Le même cas se présente dans les autres hydrates examinés, à l'exception de celui de l'acide chlorhydrique. Là, il y avait un point de fusion F réel, mais si rapproché du point L, où le gaz liquéfié se sépare, que la direction de la courbe entre F et L était restée incertaine. Heureusement l'hydrate de l'acide bromhydrique a comblé cette lacune; Bakhuis Roozeboom en fit une étude approfondie, qui par ses péripéties est un des plus remarquables épisodes de sa vie scientifique.

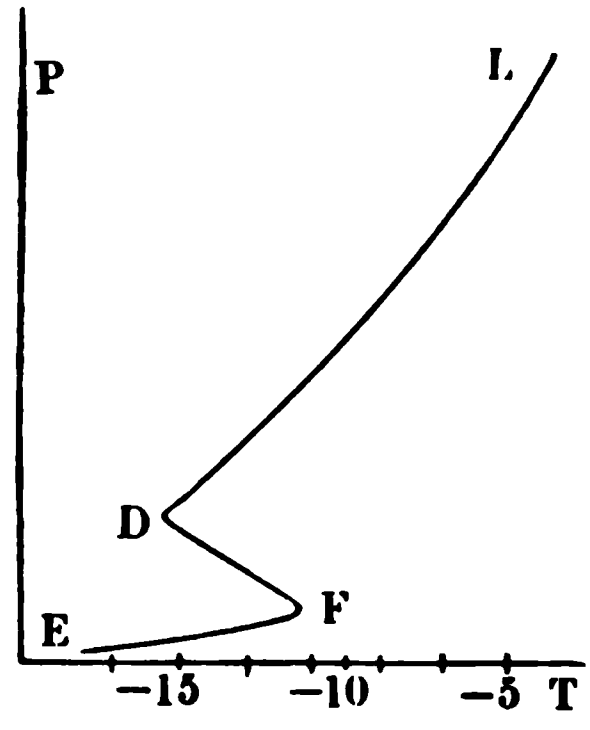


Fig. 2.

Vers la fin de 1884 il montra que la courbe de dissociation de l'hydrate $HBr . 2 H_2O$ (+ solution + gaz) semble avoir une forme singulière, comme celle de la fig. 2. Au delà du point F la ligne se recourbe jusqu'en D, pour reprendre alors sa direction

primitive. Pour les températures situées entre F et D deux solutions de tension différente peuvent être en équilibre avec l'hydrate à la même température. Plus tard il démontra que la composition de ces deux solutions est différente aussi, que l'une d'entre elles contient moins d'eau, l'autre plus d'eau que l'hydrate.

Or, quoiqu'un tel phénomène fût alors tout à fait nouveau, on peut le trouver naturel. Mais que signifie alors la seconde courbure en D? D'abord BAKHUIS ROOZEBOOM songea à un autre hydrate contenant plus de HBr, et ayant par conséquent une tension plus élevée. Mais l'expérience sembla démontrer que $HBr \cdot 2\,H_2O$ n'absorbe point d'acide bromhydrique.

En décembre 1884 un exposé de ces recherches fut présenté à l'Académie royale des Sciences d'Amsterdam. Deux mois plus tard M. v. d. WAALS, frappé des „résultats surprenants" de BAKHUIS ROOZEBOOM, publia une étude [1]) intitulée „Influence de la température sur la richesse en gaz d'une solution, et sur l'équilibre entre les solutions gazeuses et les hydrates solides." Se basant sur la seconde loi de la thermodynamique, il en déduisit la forme générale des courbes de l'équilibre, comme il se présente ici. Pourtant de nouvelles expériences mirent au jour que la partie D L ne satisfaisait pas aux conditions, auxquelles elle aurait dû satisfaire, selon les considérations de M. VAN DER WAALS, si elle appartenait à l'hydrate $HBr \cdot 2H_2O$. La courbure en D restait donc inexpliquée.

D'autres recherches ayant occupé BAKHUIS ROOZEBOOM pendant l'année 1885, il ne revint à l'acide bromhydrique qu'en 1886. Comme le raconte M. VAN BEMMELEN, au commencement de cette année une séance mémorable eut lieu à Leide, à laquelle MM. VAN BEMMELEN, LORENTZ et KAMERLINGH ONNES assistèrent. M. VAN DER WAALS y développa plus amplement ses vues, fixa l'attention sur les recherches théoriques de GIBBS et leur rapport avec les recherches de

[1]) Séance de l'Académie du 28 Février 1885, ce Recueil **4**, 135 (1885).

Bakhuis Roozeboom, puis il émit son opinion arrêtée que le partie DL de la courbe ne pouvait avoir d'autre cause que l'apparition d'un nouvel hydrate.

Enfin des expériences assez difficiles à réaliser mirent l'existence de cet hydrate hors de doute. La tension de dissociation sur la partie DL varie de 2,5 à 10 atmosphères, de sorte qu'il était nécessaire de préparer et d'analyser les cristaux sous cette pression. A cet effet M. Kamerlingh Onnes construisit une armature, permettant d'ouvrir et de fermer un robinet en verre, même lorsque la pression dans l'appareil s'élevait à 10 atmosphères.

Il résulta des expériences, que la composition du nouvel hydrate était $HBr.H_2O$, que la transformation de $HBr.2H_2O$, même en contact avec l'acide bromhydrique liquide, ne progresse que fort lentement au-dessous de —15°.5 (point D), mais qu'entre —15°.5 et —11°.3 (point D et point F) la réaction s'accomplit. Entre D et F la solution qui existe auprès des cristaux de $HBr.2H_2O$ est plus riche en HBr que ceux-ci. Quand on les porte dans une atmosphère d'acide bromhydrique, dont on tâche d'élever la pression au-dessus de la tension de dissociation du nouvel hydrate, taudis que la température est maintenue constante, les cristaux entrent en fusion. Mais alors on constate qu'un accroissement de la pression fait apparaître de nouveau des cristaux, ressemblant beaucoup à ceux qui ont disparus, mais exerçant la pression plus grande qu'on lit sur la courbe DL.

En 1876 et 1878 J. W. Gibbs de New-Haven publia dans les „Transactions of the Connecticut Academy" une étude théorique sur „l'équilibre des substances hétérogènes." Tant par le nombre restreint des lecteurs de ce périodique, que par le langage algébrique fort abstrait de cette étude, elle fut très peu remarquée. „Il semble parfois qu'en publiant ses travaux, Gibbs eût été possédé du désir de les voir passer inaperçus", dit M. Duhem dans un mémoire intéressant [1])

[1]) Bulletin des Sc. mathématiques (2) **31** (Avril 1907).

sur le travail de Gibbs; „s'il en était ainsi, il fut bien souvent servi à souhait; bien souvent, ses idées demeurèrent ignorées de ceux-là même qui auraient eu le plus grand intérêt à les connaître". Ce ne furent en réalité que quelques physiciens éminents, comme von Helmholtz, M. van der Waals, qui en prirent connaissance. Quant aux chimistes: „Lorsqu'un scribe, au moyen-âge, rencontrait en un manuscrit un assemblage de caractères dont il n'avait pas la clef, il mettait, en sa naïve copie: Graecum est, non legitur. Lorsqu'il aperçoit, au livre de Gibbs, cette foule de symboles abstraits dont aucune traduction ne lui est donnée en la langue qu'il a coutume de parler, le chimiste est tenté de dire: Algebraïcum est, non legitur" (Duhem).

Nous avons déjà vu, comme M. van der Waals fit connaître à Bakhuis Roozeboom ce qu'on appelle maintenant la règle des phases, et comme M. van der Waals déduisit la forme générale de la courbe d'équilibre pour un système de deux corps en trois phases: solide, liquide et gazeuse.

D'après les indications de M. van der Waals, il démontre que cette courbe doit se présenter comme dans la figure ci-jointe (fig. 3) et que la courbe D F E (fig. 2) pour $HBr . 2 H_2O$ est en concordance parfaite avec elle et avec la théorie. Dans ce but il détermina toutes les constantes nécessaires.

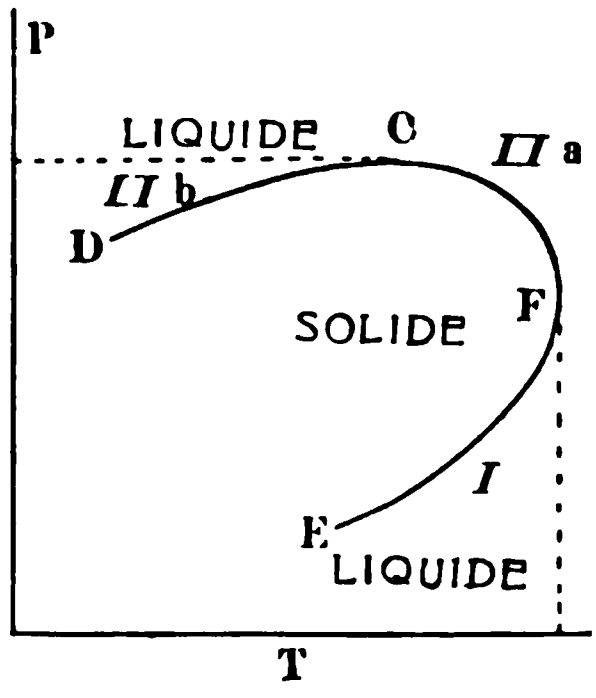


Fig. 3.

En comparant les deux courbes on voit aisément que les points F correspondent; il y a là une tangente verticale. Bakhuis Roozeboom appelle E F (fig. 3) première branche, F C jusqu'au point C où la taugente est horizontale deuxième branche (plus tard II *a*), C D troisième branche (plus tard II *b*). Le

point C n'a pas été trouvé chez l'acide bromhydrique, parce qu'entre F et C $HBr.H_2O$ fait son apparition. Sur la courbe E F D (fig. 2) coexistent donc trois phases: $HBr.2H_2O$, solution et gaz; sur la ligne D L également trois phases: $HBr.H_2O$, solution et gaz. Au point d'intersection D quatre phases sont en équilibre. Elles s'appelleront désormais lignes triples et point quadruple.

D'autre part il dépouille les idées de Gibbs de ce qu'elles ont de trop concis et de trop abstrait. Il les présente sous une forme qui, sans qu'elles aient perdu leur généralité, les rend plus propres à être employées dans une science expérimentale comme la chimie, qui en a fait un des fondements les plus solides de la Dynamique Chimique.

Une nouvelle classification des différents cas d'équilibre chimique en résulte (1887), basée tant sur l'analogie avec les changements de l'état d'aggrégation: la volatilisation, la vaporisation, la fusion, que sur le degré d'hétérogénéité. Aux cas simples de dissociation que Sainte-Claire Deville avait comparés à la vaporisation, M. van 't Hoff avait opposé la transformation des „systèmes condensés", qu'il compara à la fusion. Ce fut pour Bakhuis Roozeboom la raison de faire en premier lieu la distinction susdite, quoiqu'il démontrât clairement qu'il n'y a aucune différence essentielle entre les deux cas. Depuis lors le second principe de classification l'a emporté sur le premier.

Autrefois on distinguait — la distinction semble originaire de M. Lemoine — entre l'équilibre homogène et l'équilibre hétérogène. Les caractères de l'équilibre homogène ne changent pas en principe, lorsque le nombre des corps qui y prennent part varie; ceux de l'équilibre hétérogène au contraire deviennent autres, si pour un système de n corps indépendants le nombre des phases, c. à. d. de „complexes hétérogènes dans lesquels entrent un ou plusieurs corps du système, soit à l'état de combinaison définie, soit en proportions variables", augmente ou dimi-

nue. Bakhuis Roozeboom parle du degré d'hétérogénéité, et nomme l'état dans lequel il y a $n+1$ phases de n corps: équilibre hétérogène complet, tandis que les autres (n phases ou moins) sont incomplets. De la sorte l'équilibre homogène ne devient qu'un cas particulier de l'équilibre hétérogène, ou, pour mieux dire, de l'équilibre en général — celui où le nombre des phases se restreint à une.

Plus tard M. Bancroft a proposé les termes: invariant, monovariant, bivariant, etc., qui expriment la même idée d'une manière plus heureuse. Bakhuis Roozeboom les a adoptés aussi dans son livre, dont les mémoires de 1887 sont pour ainsi dire les précurseurs.

II.

Dès lors son programme de travail se dessine. Sa charge de préparateur l'a rendu attentif à bien des cas de transformation ou d'équilibre chimiques, qui méritent d'être examinés au point de vue nouveau. La littérature chimique, dans laquelle il est très versé, lui en fournira d'autres. D'abord seul, bientôt avec ses élèves, il en fera l'étude. Nous tâcherons de les rappeler succinctement.

Les sels doubles. L'équilibre d'un sel double avec ses composés est de ceux que M. van 't Hoff avait appelé: équilibre des systèmes condensés. Selon M. van 't Hoff les réactions inverses, qui peuvent se produire dans un tel système, p. ex. la combinaison des sels simples et la décomposition du sel double, ont une limite commune, le point de transition; de telle sorte qu'au-dessus de cette température l'une des réactions seule, au dessous l'autre est possible. M. M. van 't Hoff et van Deventer ont examiné à cet égard plusieurs sels doubles: l'astrakanite $Na_2SO_4 . MgSO_4 . 4\,H_2O$, le racémate de sodium et d'ammo-

nium $Na(NH_4).C_4H_4O_6.4H_2O$ et l'acétate de cuivre et de calcium $Ca(C_2H_3O_2)_2.Cu(C_2H_3O_2)_2.8H_2O$.

Pour l'astrakanite p. ex. le point de transition est situé à 21°.5, et la réaction qui s'y passe est:

$$Na_2SO_4.MgSO_4.4H_2O + 13H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4.10H_2O + MgSO_4.7H_2O.$$

L'astrakanite n'existe donc qu'au-dessus de 21°.5, tandis qu'au-dessous de cette température le mélange des sels simples est le seul possible.

Dans la nomenclature de Bakhuis Roozeboom le point de transition est ici un point quintuple, c. à d. où 5 phases coexistent, et où 5 lignes quadruples se réunissent. Les systèmes condensés ne diffèrent des autres que parce que la phase: gaz n'y joue qu'un rôle secondaire, de sorte que la température, à laquelle les quatre autres phases sont en équilibre, ne varie que fort peu avec la pression.

En outre le point quintuple ne peut s'appeler légitimement un point de transition pour la seule phase: astrakanite. Car la solution qui existe auprès de celui-ci, ne contient pas au point quintuple 1 Na_2SO_4 sur 1 $MgSO_4$ comme l'astrakanite lui-même; la solution doit donc prendre part à la transformation. Bakhuis Roozeboom donne un tracé graphique pour élucider cette question; elle s'explique cependant mieux d'une manière introduite par M. Schreinemakers dans ses études sur le système (PbI_2, KI, H_2O) et adoptée aussi par M. van 't Hoff [1]).

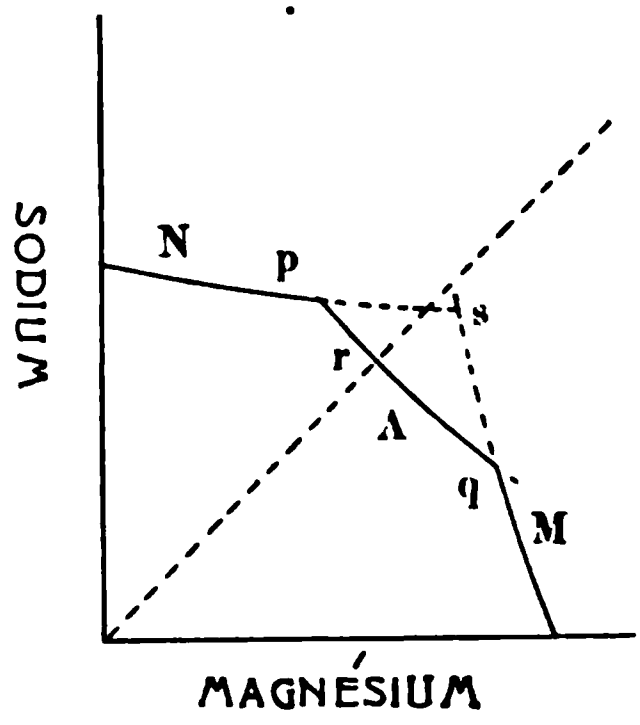


Fig. 4.

La composition des solutions de Na_2SO_4 et $MgSO_4$ (en molécules sur 100 mol. d'eau) est

[1]) Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897.

représentée dans la fig. 4, pour une température déterminée, par ex. 30°. N indique les solutions en équilibre avec $Na_2SO_4 . 10 H_2O$, M avec $MgSO_4 . 7 H_2O$, A avec l'astrakanite. On verra aisément que celui-ci peut être en équilibre avec une série de solutions, situées entre p et q; et aussi avec la sólution r, qui contient 1 Na_2SO_4 sur 1 $MgSO_4$, et se comporte ainsi comme véritable solution de l'astrakanite. Les parties ps et qs sont instables; la solution coexistant en même temps avec les deux sels simples l'est donc aussi.

Un abaissement de la température provoque d'abord un rapprochement des points p et r; à 25° ils coïncident. Par un nouvel abaissement l'astrakanite ne pourra donc plus exister auprès de sa „solution vraie", mais seulement auprès d'une solution contenant plus de $MgSO_4$ que lui. A 21°.5 le point s passe par la ligne p q (qui ne change que très peu avec la température), de sorte qu'au dessous de 21°.5 le mélange des deux sels simples est plus stable que l'astrakanite.

Bakhuis Roozeboom appuie son interprétation des phénomènes par une série d'analyses, qui sont en accord parfait avec ses vues théoriques, et qui portent un témoignage éclatant en faveur de la règle des phases, comme moyen de débrouiller et de faire connaître en détail les cas compliqués d'équilibre chimique.

Les sels simples. Pour le système (sel, eau), et en général pour un corps solide en contact avec sa solution, la règle des phases exige que:

1°. chaque phase solide (forme allotropique, hydrate) ait une solubilité distincte, qui ne dépend que de la température (sous pression constante);

2. la transformation d'un hydrate dans un autre se passe à une température déterminée. Les deux hydrates et la solution ne peuvent donc coexister qu'à cette seule température (sous pression constante), et la courbe de solubilité y présente un changement brusque de direction.

Quelques savants qui s'étaient plus spécialement occupés des solutions: Gay Lussac, Loewel, de Coppet, Mulder, avaient déjà entrevu ces propriétés, principalement la première (déduite aussi par M. Ostwald et M. van 't Hoff de la loi de Guldberg et Waage), mais d'autres observations semblaient la contredire.

La solubilité du sel de Glauber par exemple, croissant jusqu'à 33° et diminuant ensuite jusqu'au point d'ébullition de la solution concentrée et même au-delà, fut considérée — il y a peu de temps encore — comme un effet simultané de l'augmentation de la solubilité avec la température, et de la dissociation graduelle des hydrates dissous, quoique les expériences de Loewel eussent démontré qu'il y a un changement brusque de solubilité à 33°.

Pour que l'examen de la solubilité pût prendre un nouvel essor, il était donc de la dernière urgence de prouver que la règle des phases pût y être prise comme guide. A cet effet Bakhuis Roozeboom attendit les meilleurs résultats de l'examen minutieux d'un sel simple — il choisit le chlorure de calcium — dans sa conduite envers l'eau. Inutile de dire qu'il ne s'est pas trompé; mais il a prouvé, en outre, qu'un tel examen est le meilleur moyen pour découvrir toutes les combinaisons possibles entre le sel et le dissolvant, ou, en général, entre deux corps quelconques.

Comme pour les hydrates de gaz, il détermina la composition des solutions (les courbes (x . t)) et les tensions (les courbes (p . t)); puis il examina si les données obtenues suffisent à la formule de M. van der Waals.

Le chlorure de calcium lui fournit cinq hydrates, savoir: $CaCl_2 . 6H_2O$, $CaCl_2 . 4H_2O(\alpha)$, $CaCl_2 . 4H_2O(\beta)$, $CaCl_2 . 2H_2O$ et $CaCl_2 . H_2O$;

quand on y joint le sel anhydre et la glace, il y a donc 7 phases solides possibles. La glace ne coexiste qu'avec des solutions plus riches en sel, le sel anhydre coexiste

seulement avec des solutions plus riches en eau, tandis que les hydrates peuvent exister auprès de solutions, tant plus riches en sel, qu'en eau. Pour la plupart d'entre eux — celui à $6H_2O$ seulement excepté — on ne rencontre cependant que les dernières. C'est parce qu'en chauffant l'hydrate dans sa solution saturée on obtient un hydrate inférieur (moins riche en eau), avant que la solution ait la même composition que l'hydrate supérieur, avant que celui-ci ait atteint son point de fusion. L'apparition d'un nouvel hydrate provoque un changement brusque dans la direction de la courbe (x, t); ou, pour mieux dire, il y a là deux courbes distinctes de solubilité qui se coupent, quoiqu'elles puissent être prolongées au-delà de leur point d'intersection et représentent alors des états instables. Le point d'intersection est un point quadruple.

En assimilant ces points quadruples à ceux des hydrates de gaz, on tiendra compte de la différence de volatilité, on comparera donc par exemple HBr dans le système (HBr, H_2O) à H_2O dans le système ($CaCl_2$, H_2O). Alors il sera clair que chez les sels hydratés les parties IIb et IIa de la courbe générale (p, t) (fig. 2) s'observent bien plus fréquemment que la partie I, contrairement à ce qu'on trouve chez les hydrates de gaz. Car, dans le premier cas ce sont les solutions saturées moins riches en sel que le corps solide, et dans le second les solutions saturées moins riches en gaz, qu'on obtient ordinairement.

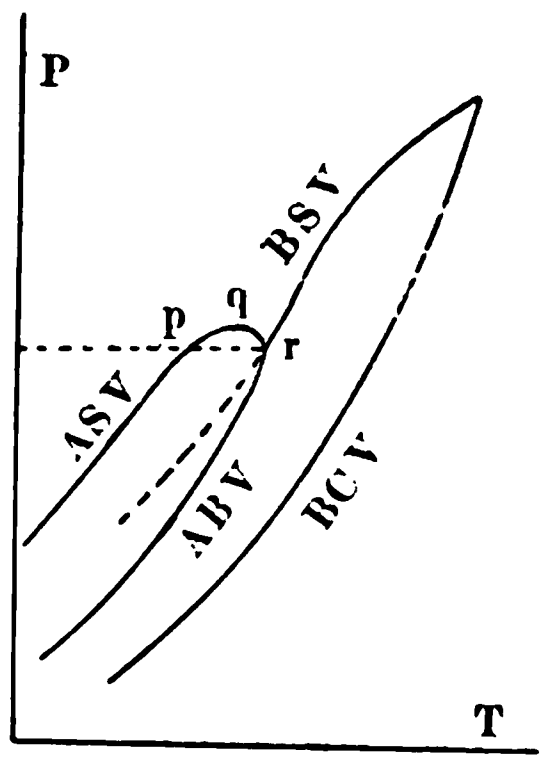


Fig. 5.

Outre les deux courbes (p, t) A S V (hydrate supérieur = plus riche en eau A, solution, vapeur) (fig. 5) et B S V (hydrate inférieur B, solution, vapeur), qui se coupent dans le point quadruple, et dont la première est située presque toujours au-dessus du prolongement de la deuxième, il y en a

encore deux autres. L'une d'elles A B V représente la tension d'équilibre pour les deux hydrates avec la vapeur seulement. D'autres hydrates C, D etc., encore moins riches en eau, fourniront des courbes B C V, puis C D V, etc., qui sont situées au-dessous de A B V. De telle sorte s'explique la conduite au premier abord contradictoire des sels hydratés; savoir que l'hydrate supérieur au sein de sa solution ne se transforme en hydrate inférieur que par une élévation de la température, tandis qu'il peut être privé d'eau, en passant par tous les hydrates intermédiaires, même à la température ordinaire, par la dessication (expériences de M. Müller—Erzbach). D'autres observations pleines d'intérêt concernent la forme générale de la courbe de solubilité.

Cristaux mixtes. Les cristaux mixtes, qui se dépo sent principalement dans les solutions contenant des corps isomorphes, sont-ils des mélanges plus ou moins intimes, mais en toutes proportions; ou y a-t-il quelques-unes de ces proportions, et notamment celles en rapport moléculaire simple, qui se forment de préférence? Donnent-ils des solutions saturées, comme un mélange de deux sels simples, ou des solutions dont la composition varie continuellement avec celle des cristaux mixtes eux-mêmes? La composition de la solution ne dépend-elle peut-être que de circonstances accidentelles, comme la vitesse de formation des cristaux?

On peut dire que, malgré un bon nombre de recherches expérimentales, les opinions sur toutes ces questions étaient encore divisées, sauf peut-être sur la première. Car, quoique même en ce moment, elle ne soit pas encore tout à fait résolue, elle était alors déjà beaucoup avancée vers sa solution par les beaux travaux de Retgers.

Bakhuis Roozeboom attribue encore cette division des opinions à l'absence d'un principe conducteur théorique, et il indique comment la règle des phases peut comble-eette lacune. Il propose la thèse suivante qui, malgré sa

simplicité apparente, s'est montrée de la plus haute importance: le cristal mixte doit être regardé comme une seule phase.

Cela veut dire que, pour un système de trois corps (sel A, sel B, eau), la composition de la solutiou saturée contenant à la fois A et B est aussi peu déterminée que celle d'un sel double. Elle varie à température constante avec la masse relative des deux sels ou, en d'autres termes, avec la composition des cristaux mixtes; et elle ne devient fixe que lorsqu'il se forme encore une autre phase: sel double ou cristal mixte différent. Toutefois l'étude des équilibres présentera ici peut-être quelques difficultés, parce qu'il s'agira d'une transformation de corps solides, transformation qui progresse, en général, fort lentement, et donne souvent lieu à des phénomènes de retard.

Reste à considérer le rapport entre la composition de la solution et des cristaux mixtes, question que Bakhuis Roozeboom traite aussi avec une extrême sagacité. Il examine d'abord les conséquences qu'on peut tirer de l'analogie, signalée par M. van 't Hoff, entre les solutions et les cristaux mixtes intitulés: solutions solides; et il démontre qu'on ne peut y fonder la solution du problème. Il trouve celle-ci en se servant de deux hypothèses; il admet d'abord qu'il y a une série continue de cristaux mixtes, en partant du sel A pur et en aboutissant au sel B pur, et ensuite que les deux sels exercent dans la solution commune une pression osmotique (van 't Hoff), variable aussi avec la composition, mais variable suivant les mêmes lois que M. Konowalow a trouvées pour la tension ou le point d'ébullition d'un mélange de deux liquides.

Les conclusions qu'il en tire ont été pleinement confirmées tant par ses propres recherches, que par celles des autres.

Système de trois corps. Dans les pages précédentes on

a vu, que la règle des phases est capable d'éclaircir ou de résoudre les questions controversées touchant l'équilibre chimique, mais sur un terrain plus ou moins connu. Peut-elle être prise aussi comme guide dans l'exploration d'un terrain nouveau?

Les sels doubles et les cristaux mixtes sont des cas particuliers d'un système de trois corps. Peut-on établir les conditions d'équilibre pour un tel système pris en général, c. à d. lorsque la concentration des corps constituants est variable dans des limites beaucoup plus étendues qu'il n'était possible dans ces cas spéciaux?

Bakhuis Roozeboom étudia cette question, en collaboration avec M. Schreinemakers, dans le cours de l'année 1892. Ils étudièrent le problème tant du côté théorique, que du côté pratique.

Dans son travail théorique Bakhuis Roozeboom se servit encore de la seconde loi de la thermodynamique, mais sous une forme spéciale proposée par Gibbs. C'est le potentiel thermodynamique, la fonction ζ dépendant des paramètres du système, dont les variations permettent de définir l'équilibre chimique. Et quoique dans le plupart des cas la valeur de ζ ne soit que très approximativement connue, il est possible d'en tirer des conclusions sur l'équilibre; notamment en faisant usage d'une méthode graphique que Gibbs avait aussi indiquée. Par une coïncidence heureuse, quelques mois plus tôt, M. van Rijn van Alkemade dans un mémoire très soigné avait fixé de nouveau l'attention sur cette manière d'opérer, et l'avait appliquée à un bon nombre d'équilibres chimiques. Bakhuis Roozeboom le suivit dans cette voie. Il en résulta un aperçu complet sur les cas possibles de l'équilibre entre la phase liquide et les phases solides: les corps composants du système, puis leurs combinaisons tant binaires, que ternaires.

D'autre part les deux savants entreprirent l'étude expérimentale du système ($FeCl_3$, HCl, H_2O). Le déchiffrement des différents cas d'équilibre, auquel pas moins que

huit phases solides prennent part, exigea un travail long et laborieux, entre autres presque 200 analyses de solutions saturées. Couronné d'un succès complet, ce travail fut mené à fin en 1894.

L'équilibre des phases binaires se présente ainsi: (fig. 6). Mesurons sur les axes Ox et Oy respectivement la concentration du $FeCl_3$ et de l'acide chlorhydrique, exprimée en molécules sur 100 mol. d'eau. Alors le point a indiquera la composition d'un des corps binaires, d'un des hydrates du chlorure ferrique pris à son point de fusion; les points b et d les solutions aqueuses (l'une plus riche, l'autre moins riche en $FeCl_3$) coexistant avec le même hydrate à une température plus basse; et la courbe b c d l'isotherme des solutions saturées pour cet hydrate, et cette température, mais en présence d'acide chlorhydrique. Afin d'élucider les propriétés de ces solutions, M. Schreinemakers développa une méthode graphique très ingénieuse.

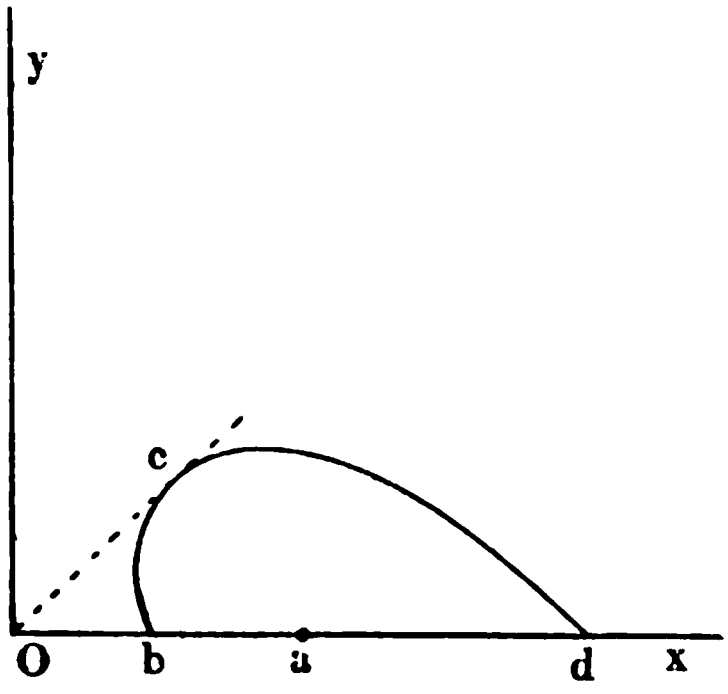


Fig. 6.

De même les isothermes de l'équilibre entre la solution commune et les phases ternaires solides sont des courbes fermées, enveloppant le point qui exprime la composition de la phase ternaire.

Portés tous ensemble sur un axe des températures, ces isothermes donneront une surface voûtée ou conique, représentant les solutions qui coexistent avec les phases binaire ou ternaire solides. Le bout de la voûte ou le sommet du cône indiqueront les points de fusion pour ces phases.

III.

En 1896 BAKHUIS ROOZEBOOM succéda à M. VAN 'T HOFF à l'Université d'Amsterdam. Désormais il n'aura plus le temps de faire lui-même des recherches expérimentales, mais il prendra une part très active à celles de ses élèves. On n'a qu'à parcourir, pour s'en convaincre, le nombre considérable de thèses pour le doctorat, dont plusieurs très intéressantes, sorties de son laboratoire. Ses publications en sont une autre preuve, car elles sont presque toutes en rapport intime avec les travaux de ses élèves; de sorte qu'il est même souvent difficile de décider qui des deux, le maître ou le disciple, est l'auteur intellectuel d'une idée ou d'une amélioration dans les appareils.

Je ne rangerai donc plus les écrits de BAKHUIS ROOZEBOOM d'après leur date. Il vaut mieux donner un court exposé des principales questions qui y sont traitées, et de la manière dont elles se rattachent à ses recherches antérieures.

Commençons par la représentation graphique des phénomènes d'équilibre.

Dans les hydrates de gaz et les sels hydratés, étudiés d'abord, la composition de la vapeur est constante ou à peu près; comme variables on n'aura donc qu'à considérer la pression p, la température t et la composition de la phase liquide, exprimée par x. Les diagrammes (p, t) et (x, t), qu'on peut réunir en une figure (p, x, t) à trois dimensions, suffiront à tous les besoins.

Quand toutefois la composition de la vapeur ou de la phase solide est variable — comme dans les systèmes de deux corps, dont la volatilité est peu différente, ou dans lesquels il entre des cristaux mixtes — on modifiera la méthode.

Pour représenter par exemple les phases liquide et vapeur coexistantes d'un mélange homogène de deux corps A et B, à température déterminée (fig. 7), l'on choisira comme abscisse la composition x, exprimée en molécules pour 100

du mélange, et comme ordonnée la pression p (ou bien à pression déterminée, la température t). Les points m et n peuvent alors indiquer les compositions de phases ayant la même pression, ou en d'autres termes „coexistantes"; et par conséquent les courbes A m B et A n B, aboutissant aux pressions des corps simples A et B, indiquent les équilibres possibles pour la température susdite. Lorsqu'on ajoute donc un troisième axe, celui des températures, perpendiculaire au plan (p, x), on obtiendra l'ensemble des équilibres pour le système bivariant, représenté par deux surfaces.

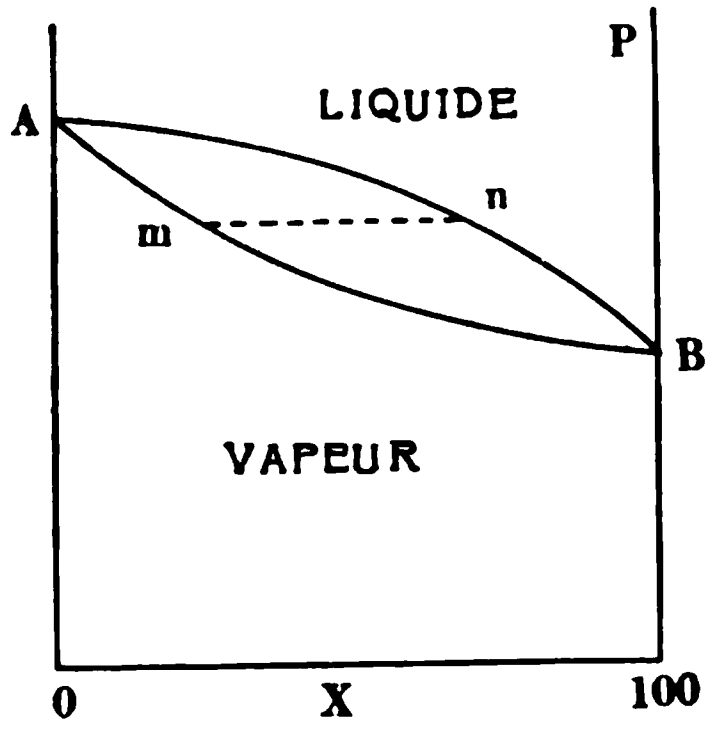


Fig. 7.

De même l'équilibre monovariant (3 phases) sera représenté par trois lignes, l'équilibre nonvariant par quatre points. Un cas simple est celui ou, seuls, les corps constituants A et B à l'état solide figurent comme autres phases. Trois phases coexistantes — donc égales en température et en pression, mais de composition différente — seront toujours indiquées par trois points, situés sur une droite, parallèle à l'axe des x; l'ensemble de l'équilibre pour un système monovariant par trois lignes, situées sur une nappe cylindrique, dont la ligne descriptive est également parallèle à l'axe des x. Dès lors, les projections sur le plan (p. t) des trois lignes susdites coïncideront.

La construction détaillée de cette figure a été élaborée par Bakhuis Roozeboom en 1902; il l'a fait modeler, puis photographier. Elle se trouve aussi dans son livre sur les équilibres hétérogènes. Pour les cas plus compliqués, M. Smits a dessiné plus tard les figures.

Quant aux systèmes, formés de trois corps ou plus, il est manifeste que la représentation simultanée de toutes

ces variables devient très difficile; heureusement dans la majorité des cas la figure (x. t) suffit. Deux mémoires très intéressants de 1893 et 1894 traitent à fond cette question.

Dans un système formé de trois corps, par exemple A, B et H_2O, l'on peut, ainsi que nous l'avons déjà fait fig. 4 et 6, choisir comme axes rectangulaires le nombre des molécules A et B sur 100 molécules d'eau. Il vaut mieux pourtant exprimer la concentration de A et B en molécules pour cent du mélange ($A + B + H_2O$). Alors chaque système trouvera sa place dans un triangle rectangle isocèle, dont les sommets indiqueront les corps purs. Une modification de cette méthode, que Gibbs avait déjà proposée, remplace le triangle rectangle par un triangle équilatéral. A température constante le système monovariant sera indiqué, dans l'un ou l'autre de ces triangles, par un point; le système bivariant par une ligne, etc.

En plaçant les triangles qu'on construira pour les différentes températures à la file les uns des autres, on obtiendra un prisme triangulaire, dont l'arête sera l'axe des températures. Les points des systèmes monovariants réunis formeront une ligne quadruple, les courbes des systèmes bivariants un plan triple, etc.

Depuis lors, cette méthode a été d'un usage fréquent.

Le développement de la représentation graphique des phénomènes a eu une influence incontestable, tant sur la facilité avec laquelle la règle des phases est maniée, que sur la variété de ses applications.

Bakhuis Roozeboom dit à cet égard (1906): „D'abord, en appliquant la règle des phases, on s'occupa en particulier de la question si deux ou plusieurs corps forment à l'état solide des combinaisons ou des cristaux mixtes, ou bien s'ils continuent d'exister l'un auprès de l'autre, sans changement; plus tard on a commencé à tirer de la forme des llgnes de fusion (et d'évaporation) des conclusions sur la

nature des mélanges solides ou liquides, et sur l'existence de combinaisons chimiques dans ces mélanges."

Voyons p. ex. les systèmes formés de deux halogènes, étudiés par ses élèves; Cl et I par moi [1]), Br et I par M. VAN MEERUM TERWOGT [2]), Cl et Br par Mlle KARSTEN [3]). Cl en I ne se combinent à l'état solide qu'en deux proportions, ce qui fut prouvé par un examen systématique des équilibres monovariants. Mais cette méthode ne nous dit rien de ce qui se passe dans le mélange liquide homogène.

J'ai alors tâché de prouver par quelques analyses de liquides et vapeurs coexistants, que des deux composés ICl seul subsiste à l'état liquide et gazeux, probablement assez peu dissocié. Dans le même but M. VAN MEERUM TERWOGT et Mlle KARSTEN (et encore avant eux M. ATEN [4]) pour le système S + (Cl) ont fait usage d'une méthode plus générale et plus élégante, qui consiste dans la détermination des points d'ébullition et de la composition de la phase „vapeur" pour une série de mélanges liquides. Le tracé graphique des résultats, construit comme celui de la fig. 7, mais en prenant comme ordonnée t, se composera alors de deux courbes, nommées par BAKHUIS ROOZEBOOM lignes d'ébullition. Ces lignes peuvent être disposées comme celles de la fig. 7, lorsqu'il n'y a pas de combinaison chimique; tandis que dans le cas contraire elles auront une courbure plus ou moins prononcée, et même un point de contact, dont l'abscisse x indiquera la formule du composé chimique.

Pour l'équilibre entre mélanges liquides et solides on agira de même.

De cette manière il fut constaté que Br et I ne forment qu'une combinaison peu stable BrI, donnant des

---

[1]) Thèse 11 juillet 1888, ce Recueil **7**, 152 (1888).

[2]) Thèse 22 novembre 1904, Zeitschr. f. anorg. Ch. **47**, 203 (1905).

[3]) Thèse (à Zurich) 1906, Zeitschr. f. anorg. Ch. **53**, 365 (1907).

[4]) Thèse 17 mars 1904; Zeitschr. f. physik. Ch. **54**, 55 (1905).

cristaux mixtes avec les corps simples; tandis que Cl et Br ne forment qu'une série ininterrompue de cristaux mixtes, et ne se combinent point.

Revenons maintenant à la courbe générale de l'équilibre monovariant pour un composé binaire AB en trois phases: solide, liquide et vapeur, telle qu'elle est représentée dans les fig. 3 et 8. Bakhuis Roozeboom l'avait divisée en deux branches, qui s'unissent au point F, où la courbe a une tangente verticale. Le point F, c. à d. la température la plus élevée à laquelle le composé solide peut exister, ne coïncide pourtant pas tout à fait avec son point de fusion F_1, (en réalité celui-ci doit être situé un peu au-dessus ou au-dessous de F). Admettons que des constituants du composé AB le corps A soit le plus volatil; alors les deux branches se distinguent en ce que sur la première branche la phase liquide contient plus du constituant B, et sur la seconde plus du corps A. La seconde branche présente un maximum en C; c'est le point où la chaleur de transformation passe par zéro. Quand il y a une grande différence entre la volatilité des corps constituants, comme dans les systèmes examinés d'abord par Bakhuis Roozeboom, les deux branches se distinguent facilement (voir pag. 378), et la vapeur se compose presque en totalité du corps le plus volatil. Au contraire, quand les corps constituants A et B sont à peu près également volatils, la distinction entre les deux branches s'efface; et l'on peut trouver en général sur la courbe un point — le point G (fig. 8), situé au-dessous de F — où la vapeur a la même composition que le corps solide AB (point maximum de sublimation selon M. van der Waals).

Il est clair que pour les sels anhydres la seconde branche peut seulement exister, car ici les solutions plus riches en sel que le sel lui-même sont impossibles. De la courbe générale il ne reste alors que la partie D C F, dont la forme admet une conclusion remarquable.

Soit D C F (fig. 8; voir aussi p q r, fig. 5) la courbe d'équilibre pour un sel quelconque, par exemple le nitrate d'argent, dont F est par conséquent (à peu près) le point de fusion; et soit K I une isobare pour la pression d'une atmosphère. Alors K est le point d'ébullition (situé un peu au-dessus de 100°) d'une solution saturée de ce sel, de sorte qu'une ébullition prolongée aura pour effet de l'évaporer à sec. En continuant de chauffer, on suivra la ligne K I, tandis que le sel reste en contact avec la vapeur d'eau. Au point I, l'on entrera de nouveau dans la région des liquides, la solution se formera de nouveau, et il y aura un second équilibre entre la solution saturée et la vapeur, un second point d'ébullition de la solution saturée. Le point I est situé en général tout près du point de fusion; il a cela de curieux, que l'ébullition s'y présente, quand on passe la courbe dans la direction I K, donc en refroidissant. Une série d'expériences par MM. Cohen et Smits a tout à fait confirmé ces considérations de Bakhuis Roozeboom.

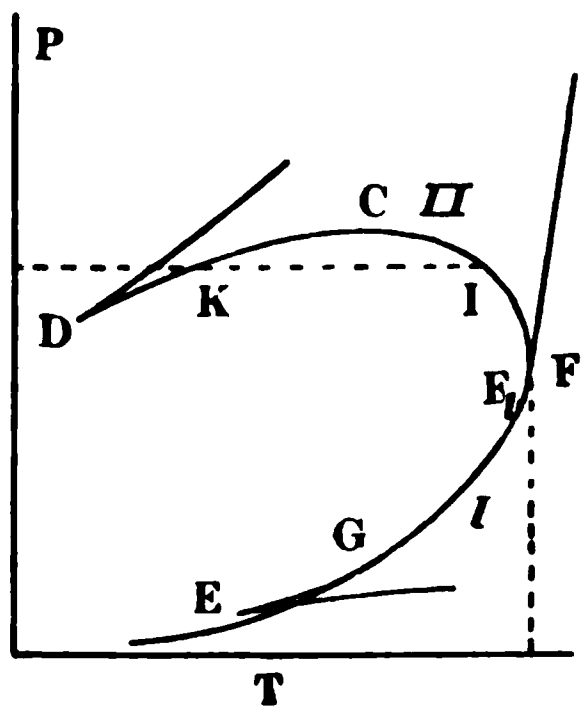


Fig. 8.

En 1889 la forme de la courbe générale a donné lieu à une discussion avec M. Le Châtelier. Celui-ci pensait que pour un sel hydraté les deux branches de la courbe (x. t) — et aussi de la courbe (p. t) — doivent se couper sous un angle, au lieu de former une ligne continue avec une tangente verticale, comme il résulte de la formule de M. van der Waals. Selon M. Le Châtelier il se produirait au point de jonction des deux branches un changement brusque de dissolvant, il y aurait par exemple sur la première branche une solution de $CaCl_2 . 6H_2O$ dans du $CaCl_2$ anhydre et sur la seconde dans de l'eau.

A l'occasion de mes recherches sur les chlorures d'iode le désir de connaître l'état moléculaire de ces composés m'avait conduit à faire des expériences cryoscopiques. Or, le fait curieux se présenta que les mélanges liquides d'iode et de ICl, tout en ayant indubitablement le même caractère que ceux des hydrates de gaz et de l'eau p. ex., se comportaient aussi comme des solutions d'iode dans le monochlorure liquide, lorsque la loi de RAOULT—VAN 'T HOFF y était appliquée. La ligne (x. t) devait donc avoir au point de fusion du monochlorure en même temps une tangente verticale et une discontinuité, comme s'il y avait un changement brusque de corps dissous. M. LORENTZ, à qui je m'adressai dans ce dilemme, était d'avis que les deux cas sont incompatibles et eut la bonté d'étayer son opinion par un exposé thermodynamique, dans lequel il prouva clairement que la loi de RAOULT—VAN 'T HOFF n'est valable que lorsque le dissolvant et le corps dissous sont des composés distincts ou — comme M. LORENTZ l'exprime — lorsque la solution peut être transformée en un mélange de deux gaz indépendants. Dans ce cas la ligne (x. t) n'est pas continue et n'a pas de tangente verticale. Pour expliquer mes résultats expérimentaux, M. LORENTZ émit pourtant l'hypothèse que l'indépendance de l'iode n'était atteinte qu'à une certaine concentration. La faible dissociation du ICl, devenue vraisemblable par d'autres observations, me sembla favorable à cette hypothèse. J'en ai tiré une conclusion sur la forme de la courbe (x. t) pour les corps dissociés, qui fut confirmée plus tard lors de l'étude des corps pseudobinaires.

Plus tard les recherches théoriques de M. VAN DER WAALS, de BAKHUIS ROOZEBOOM et de M. SMITS firent voir que la courbe générale (p. t) pour un composé binaire prend aussi des formes bien différentes selon l'état de dissociation du composé. En même temps cette courbe apparut dans une nouvelle lumière: on peut la regarder comme projection sur le plan (p, t) des trois courbes (p, t, x) pour l'équi-

libre monovariant (solide, liquide, vapeur), dans lequel le composé binaire A B — au lieu des corps constituants A et B (voir pag. 384) — figure comme phase solide.

Lorsque le composé A B n'est dissocié, ni à l'état liquide, ni à l'état de vapeur, la courbe peut se présenter „en bec recourbé", comme dans la fig. 9; les deux branches ont alors la même forme, et sont indépendantes l'une de l'autre.

Les composés légèrement dissociés donnent des courbes intermédiaires (fig. 10) entre celles des fig. 9 et 8. En admettant, qu'il y ait alors des mélanges liquides, distillant

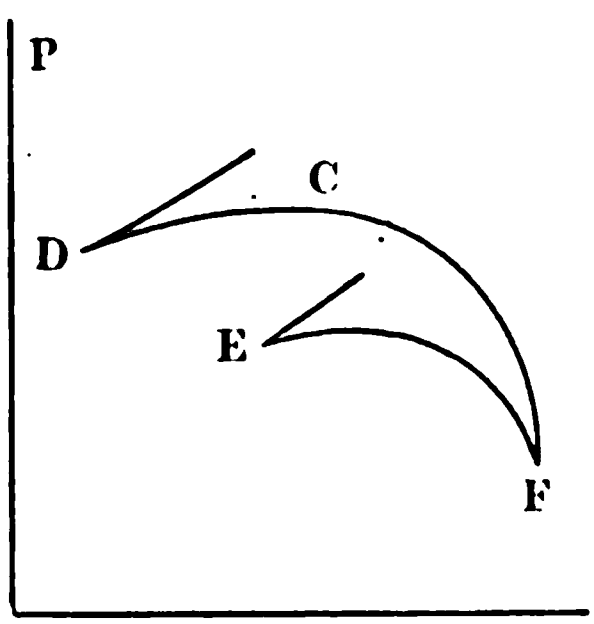


Fig. 9.

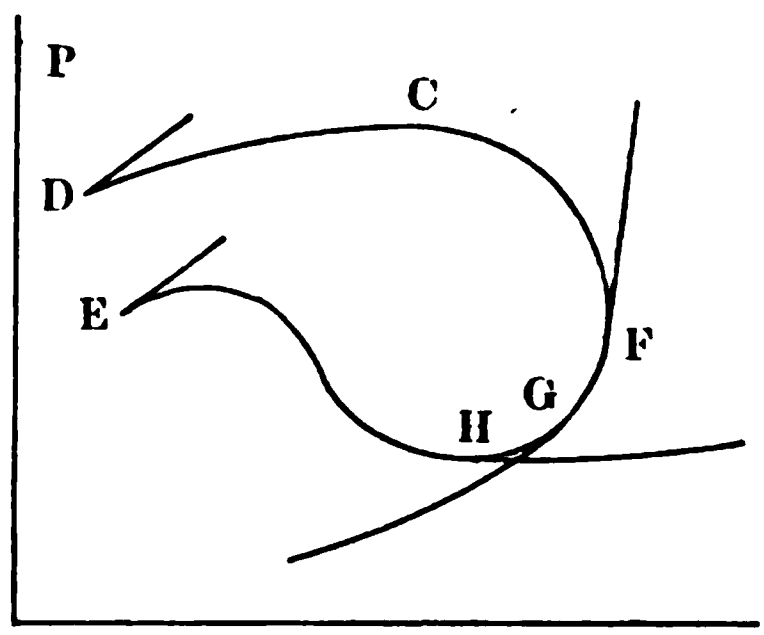


Fig. 10.

sans changement de composition et à pression minimum, ces courbes présentent trois points caractéristiques:

F point de fusion (phase solide = phase liquide),
G point maximum de sublimation (phase solide = phase vapeur),
H point de la courbe des mélanges liquides susdites (phase liquide = phase vapeur).

A chacun des trois points il y a une tangente indiquant les équilibres bivariants pour les phases qui ont dans ce point la même composition.

L'éthylate de chloral et le chlorhydrate d'aniline ont fourni à M. Leopold [1]) des exemples assez nets pour les

[1]) Thèse 26 Septembre 1906.

deux cas. Par des mesures difficiles mais très exactes il a réussi à établir la concordance parfaite entre la théorie et l'expérience.

La règle des phases comme telle ne s'occupe point de l'état interne des phases d'un système. C'est en même temps un avantage et une faiblesse. Un avantage, parce que dans le cas contraire l'application de cette règle serait très limitée, l'état interne étant dans la plupart des cas très incomplètement connu; une faiblesse, parce que la règle comme telle ne nous dit rien sur cet état interne.

Ainsi l'on accepte que l'acide acétique à l'état liquide est constitué de molécules simples et doubles, mais il n'en a pas moins un point de fusion bien défini: l'équilibre entre les phases solide et liquide est donc monovariant, comme si cette complication n'existait pas. De même pour un système de deux corps. Prenons un composé A B et ses constituants A et B, et admettons que le composé est à l'état liquide plus ou moins dissocié; alors le système sera en réalité un système ternaire (formé de trois corps), parce qu'il y a trois espèces de molécules, mais il se comportera comme un système binaire. Bakhuis Roozeboom a développé — en collaboration avec M. Aten — les propriétés remarquables d'un tel système, qu'il appelle „pseudobinaire".

Quoique dans le fond ils soient régis par les mêmes lois, nous aurons à distinguer entre les systèmes dans lesquels l'équilibre s'établit immédiatement, et ceux dans lesquels la transformation est plus lente.

Pour les premiers l'état pseudobinaire ne se trahit que par un changement de forme, parfois très léger, des courbes d'équilibre — ce dont nous avons parlé déjà dans les pages précédentes (pag. 389). L'équilibre se déplace en général avec la température, mais l'état interne est bien défini pour chaque température. Presque complètement dissociés à l'état liquide — et à plus forte raison

à l'état de vapeur — sont p. ex. les hydrates de gaz, ICl_3; moins dissociés sont les sels hydratés, l'acide phtalique (VAN DER STADT), SCl_2, le chlorhydrate d'aniline; et peu dissociés ICl, l'acide succinique, S_2Cl_2, l'éthylate de chloral.

Une question épineuse et non encore résolue est celle concernant l'existence des hydrates dans la solution aqueuse. Lors de ses premières recherches BAKHUIS ROOZEBOOM, frappé par l'influence considérable qu'un changement de la phase solide a sur la solubilité d'un sel p. ex., tandis que la solution elle-même reste comme passive, était enclin à voir dans une telle solution un simple mélange de sel et d'eau. Toutefois il ne se prononça que sous toute réserve sur cette matière.

Plus tard il avança comme l'hypothèse la plus plausible, que „le sel forme avec l'eau des complexes, dont le nombre et la composition varient avec la concentration et la température". C'est à cette hypothèse que l'étude des systèmes pseudobinaires donna un nouveau soutien, car il en ressortit tant pour le sel anhydre que pour les hydrates inférieurs des courbes de solubilité, ayant la même forme que celle qu'il avait déduite à l'aide de considérations thermodynamiques.

D'autres phénomènes frappent l'attention, lorsque l'équilibre interne dans la phase liquide ou gazeuse ne s'établit pas si rapidement, en tous cas moins rapidement que l'équilibre des phases entre elles.

Un très bel exemple d'un système qui peut être observé tant comme binaire que comme pseudo-unaire est celui de l'acétaldéhyde + paraldéhyde, étudié par M. HOLLMANN [1]). Ici la transformation n'a lieu que sous l'influence d'un catalyseur, on peut donc à son gré examiner l'acétaldéhyde et le paraldéhyde, en équilibre à une température choisie, ou bien mélangés en quantités quelconques.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Ch. **43**, 129 (1903).

Les systèmes pseudobinaires, dans lesquels la transformation n'est pas si facile à régler, ne sont pas tout aussi simples. Alors l'état du système pour une température peu élevée dépend aussi de la température, à laquelle on l'a porté auparavant, et de la durée de l'échauffement et du refroidissement; il y a lieu pour de „faux équilibres", selon l'expression de M. Duhem. On en trouvera des exemples dans les travaux sur les systèmes: anhydride succinique et anhydride phtalique + eau par M. van der Stadt [1]), sur les chlorures de soufre par M. Aten [2]) et sur les phénomènes de vaporisation anomale (principalement pour l'hydrate de choral) par M. van Rossem [3]); puis il y a encore la transformation des corps tautomériques, dont M. Bancroft et Bakhuis Roozeboom ont donné la théorie, et dont M. Schoevers [4]) a fait une étude expérimentale.

Un grand nombre de travaux, exécutés dans le laboratoire d'Amsterdam, s'occupe des cristaux mixtes.

Ce fut d'abord le travail de M. Mohr [5]) sur le „salmiac ferrugineux", exemple d'une catégorie de cristaux mixtes, appelés par Retgers „anomaux", et qui, malgré les recherches de M. Lehmann, de Retgers, de Bakhuis Roozeboom, de Schroeder v. d. Kolk et de M. Mohr, reste encore un „puzzle". La question principale était de savoir quelle substance pourrait former ces mélanges avec le salmiac. Selon M. Mohr ce serait un sel double hydraté, mais il cite lui-même plusieurs objections sur cette manière de voir. Du reste, on ne s'est plus occupé des questions de miscibilité dans le laboratoire de Bakhuis Roozeboom, on s'est contenté du fait de la mixtion. De même on s'est servi indifféremment des expressions: cristaux mixtes,

---

[1]) Thèse 21 juin 1901; Zeitschr. f. physik. Ch. **41**, 353 (1902).

c.

[3]) Thèse 1 décembre 1905; Zeitschr. f. physik. Ch. **62**, 257 (1908).

[4]) Thèse 17 janvier 1907.

[5]) Thèse 8 juillet 1897; Zeitschr. f. physik. Ch. **27**, 193 (1898).

mélanges ou solutions solides — exemple que je suivrai ici.

La plupart des travaux s'occupe de l'équilibre entre les phases solide et liquide dans les systèmes binaires. Jusqu'alors les recherches sur les cristaux mixtes artificiels ne s'étaient guère étendues que sur ceux formés au sein d'une solution, parce que les complications, causées par la présence du dissolvant, était compensées par de grands avantages sur le terrain expérimental.

Pour combler cette lacune l'étude des cristaux mixtes de $KAzO_3$ et $TlAzO_3$, en équilibre avec le mélange fondu, fut entreprise par M. VAN EIJK [1]) en 1898. Au début il y avait bien des difficultés: la méthode expérimentale était à créer, l'interprétation des phénomènes souvent assez embarrassante, mais ces difficultés furent surmontées avec succès. En 1899 BAKHUIS ROOZEBOOM publia un aperçu théorique, depuis lors devenu classique, sur la solidification et la transformation des cristaux mixtes de deux substances.

A l'aide du potentiel thermodynamique il déduisit pour la coexistance des solutions liquides et solides des lois, analogues à celles que M. KONOWALOW a trouvées pour l'équilibre des mélanges liquides et gazeux (comp. pag. 384). Un cas simple est celui où les deux corps A et B fournissent tant à l'état solide qu'à l'état liquide une série continue de mélanges, sans maximum ni minimum (fig. 11).

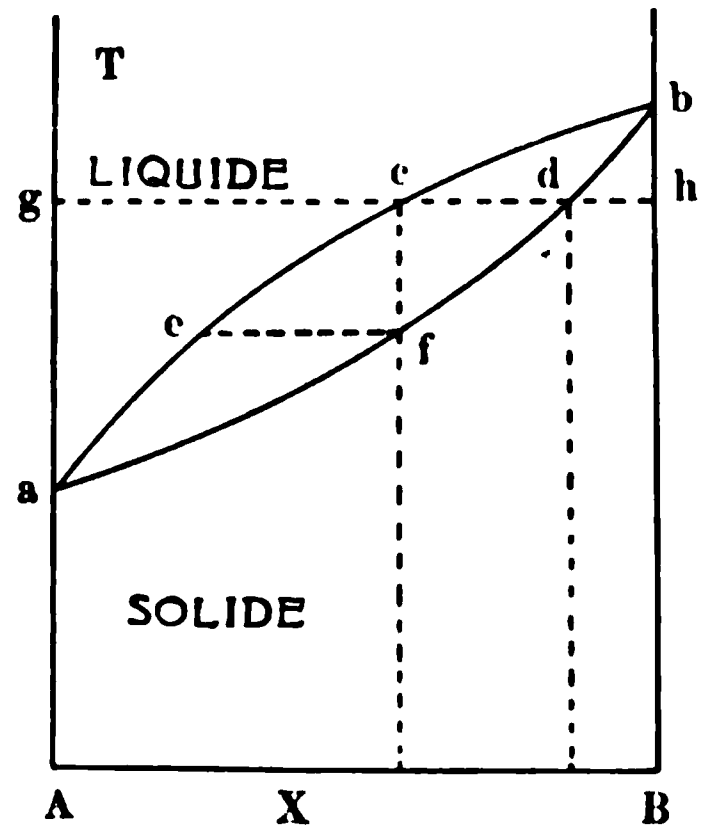


Fig. 11.

Ici comme dans la fig. 7, avec laquelle la fig. 11 a d'ailleurs beaucoup de ressemblance, la composition x sera

[1]) Thèse 6 décembre 1898; Zeitschr. f. physik. Ch. 30, 430 (1899).

exprimée en molécules pour 100 du mélange, tandis que l'axe vertical indiquera la température. Partons de l'état liquide, et soient a et b les points de congélation des corps purs A et B; alors la température à laquelle un mélange liquide déterminé commence à se congéler sera indiquée par un point de la courbe a c b. Tous les points au-dessus de a c b représenteront donc des états liquides. Aux phases liquides sur la courbe a c b correspondent des phases solides, situées à la droite de a c b, par exemple en a d b; de telle sorte que le mélange liquide en c et le mélange solide en d peuvent exister l'un auprès de l'autre (à température égale). Le domaine solide est donc situé au-dessous de a d b, tandis que les points entre a c b et a d b correspondent à des états non-homogènes, à des complexes de deux phases.

Refroidissons maintenant le liquide c; les cristaux mixtes qui s'en séparent seront situés en d et sont par conséquent plus riches en composant B, que la phase liquide. Dès lors la teneur en A de celle-ci augmente, et le point c se déplace dans la direction c a; de sorte que le produit d'une nouvelle cristallisation sera représenté par un point situé sur d a, à la gauche de d. En même temps les cristaux mixtes, formés d'abord, qui ne sont plus en équilibre avec la nouvelle solution, tâcheront de modifier leur composition dans le même sens. Ainsi, en supposant que tout phénomène de retard soit exclu, la solution parcourra la ligne c e, les cristaux mixtes parcourront la ligne d f; et en f le tout sera changé en une masse cristallisée ayant la composition indiquée par f. Le point f doit être situé verticalement au-dessous de e, parce qu'à la fin le mélange solidifié aura évidemment la même composition que le mélange liquide.

A la température $t_1 = Ag$ par exemple peuvent donc exister des mélanges liquides entre g et c, et des cristaux mixtes dont la composition varie de d à h, tandis que les corps entre c et d se séparent en deux phases: une solide d et une liquide c.

De la même manière on discutera les cas, où les courbes

de la phase solide et de la phase liquide passent — et alors simultanément — par un maximum ou un minimum.

Les phénomènes qu'on observe lors de la solidification du mélange de $KAzO_3$ et de $TlAzO_3$ sont un peu plus compliqués (fig. 12).

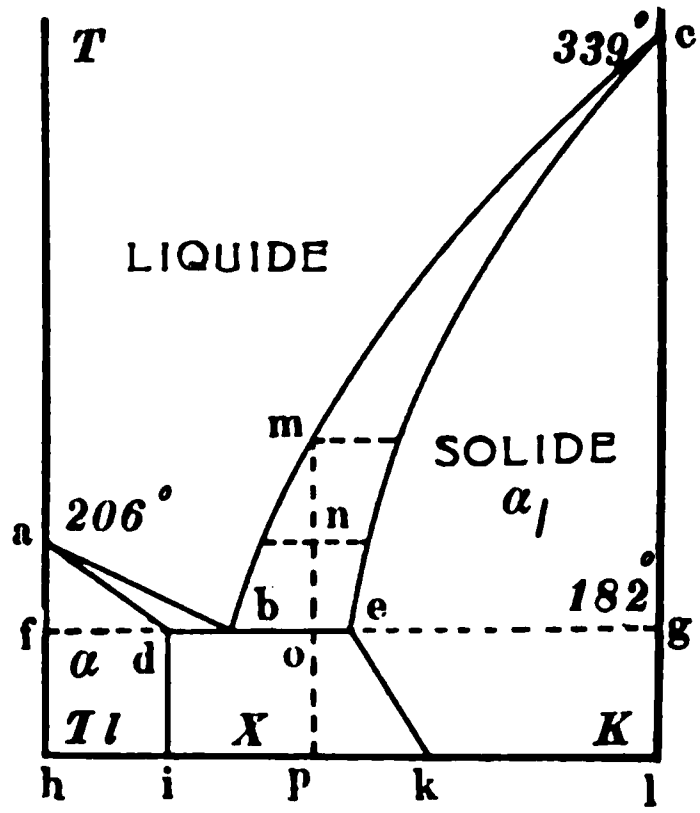


Fig. 12.

Ici il y a deux espèces de cristaux mixtes, les uns ressemblant au $KAzO_3$, les autres au $TlAzO_3$, nommés par M. Van Eyk α_1 et α. Les cristaux mixtes α coexistent avec les solutions de a (point de solidification du $TlAzO_3$ pur) jusqu'à b, les cristaux α_1 avec celles de c (p. de s. du $KAzO_3$) jusqu'à b; b est un point eutectique; en la refroidissant la solution b se prend complètement en un mélange de cristaux mixtes α et α_1, dont les compositions sont représentées par d et e. La température régnant en fg, soit t_1 (182°), est en outre la seule à laquelle les deux espèces α et α_1 et la solution b puissent coexister.

Les états solides réalisables à une température plus basse que t_1, par exemple à la température de hl, sont les suivants: cristaux mixtes homogènes α entre h et i, mélanges de α et α_1 (non-homogènes) entre i et k, cristaux mixtes homogènes α_1 entre k et l. Comme on le voit dans la figure, la distance entre di et ck s'agrandit par un abaissement de la température; c'est principalement la composition des α_1, et en même temps la quantité des α, qui se modifiera.

Pour examiner les changements d'un liquide déterminé, par exemple m, pendant le refroidissement, on suivra la ligne verticale passant par m, et l'on verra que l'on obtient d'abord, par exemple en n, des cristaux mixte α_1 en présence d'un liquide plus riche en $TlAzO_3$ que Dans

le point o le liquide se change en mélange eutectique, tandis que les cristaux mixtes se sont transformés, et ont maintenant la composition e; en somme, on aura un complexe solide contenant plus de α_1 que le mélange eutectique. Enfin de o à p la composition des α_1 variera de la manière indiquée plus haut.

Outre les phénomènes décrits le système $KAzO_3 + TlAzO_3$ a fourni aussi des exemples de transformation dans l'état cristallin, tels qu'ils étaient prévus par la théorie.

Un système, dans lequel cette transformation joue un rôle plus important encore, celui de l'iodure et du bromure mercuriques, a été examiné l'année suivante par M. Reinders [1]).

Citons encore les recherches de M. Hissink [2]) sur les systèmes $NaAzO_3 + KAzO_3$ et $NaAzO_3 + AgAzO_3$; de M. Ringer [3]) sur le système $Se + S$; de M. Boks [4]) sur le système $(AzH_4)\ AzO_3 + TlAzO_3$; de M. Steger [5]) sur le système $HgI_2 + AgI$; de M. Boeke [6]) sur le système $Na_2SO_4 + Na_2MoO_4 + Na_2WO_4$; de M. Hogervorst [7]) sur le système $AgAzO_3 + AgI$, enfin le travail de M. de Kock [8]) sur les cristaux mixtes fluants.

Au début la méthode expérimentale pour obtenir ces résultats consistait en une détermination directe des points de fusion ou de congélation, une séparation aussi complète que possible des phases liquide et solide, une analyse de celle-ci ou de toutes les deux. Depuis, elle fut plus ou moins remplacée par la méthode dite thermique de M. Roberts-Austen, qui, basée sur la marche du refroidissement, permet d'établir la nature de la phase solide, soit con-

---

[1]) Thèse 21 septembre 1899; Zeitschr. f. physik. Ch. 32, 494 (1900).
[2]) Thèse 11 octobre 1899; Zeitschr. f. physik. Ch. 32, 537 (1900).
[3]) Thèse 3 juillet 1901; Zeitschr. f. anorg. Ch. 32, 183 (1902).
[4]) Thèse 16 avril 1902.
[5]) Zeitschr. f. physik. Ch. 43, 595 (1903).
[6]) Thèse 24 avril 1906; Zeitschr. f. anorg. Ch. 50, 355 (1906).
[7]) Thèse 11 juillet 1906.
[8]) Thèse 18 mars 1903; Zeitschr. f. physik. Ch. 48, 129 (1904).

glomérat (mélange mécanique) des composants, soit cristaux mixtes, soit combinaison chimique. Pour déterminer la transformation, cette méthode n'est cependant pas aussi satisfaisante que pour la congélation, parce qu'en général la transformation d'un solide β en un solide α donne des phénomènes thermiques bien moins marqués, que celle d'un solide en un liquide. On s'est alors fréquemment servi du dilatomètre.

L'utilité de ces méthodes pour l'examen des systèmes binaires, notamment à température élevée, est évidente, et d'ailleurs bien prouvée. Dans le laboratoire de Bakhuis Roozeboom elles ont donné lieu à quelques applications remarquables, en premier lieu à une intéressante étude de M. Adriani [1]) sur les systèmes, formés d'antipodes optiques.

L'exemple classique d'un tel système, découvert par Pasteur, est celui de l'acide racémique, combinaison chimique en quantités égales des acides tartriques, droit et gauche. Plus tard cependant Kipping et Pope ont fixé l'attention sur ce que plusieurs antipodes optiques forment — au lieu d'une combinaison — des cristaux mixtes, qu'ils appellent pseudo-racémiques. Un troisième cas possible est encore la formation d'un conglomeré.

Mais la difficulté résidait dans la distinction des trois cas. M. Adriani a fait voir, qu'il suffit de déterminer les trajets de solidification pour faire cette distinction, et que la chimie de l'isomérie optique en aurait largement profité, si l'on avait possédé ce critérium un peu plus tôt.

Puis les alliages métalliques. Sur ce terrain la règle des phases, et les méthodes d'exploration qui en résultent, sont devenues d'une grande importance, tant pour la connaissance du chimisme de ces corps, que pour leurs applications industrielles. Dans le laboratoire

---

[1]) Thèse 31 janvier 1900; Zeitschr. f. physik. Ch. **33**, 453 (1900).

de BAKHUIS ROOZEBOOM on a travaillé sur quelques alliages fusibles; M. BIJL [1]) sur les amalgames de cadmium, M. VAN HETEREN [2]) sur ceux de l'étain, M. STOFFEL [3]) sur les alliages binaires et ternaires de Sn, Pb, Bi et Cd. Le choix de ces exemples était fondé d'une part sur les recherches de M. COHEN concernant l'allotropie des métaux, d'autre part sur les applications des alliages: pour les piles étalon, pour les métaux à clicher, etc.

BAKHUIS ROOZEBOOM lui-même a publié une étude détaillée sur le fer et l'acier, considérés au point de vue de la règle des phases. A vrai dire, cette étude n'était que la paraphrase d'une conférence, faite dans le commencement de 1898, à Amsterdam.

La chimie du système fer-carbone, jusqu'alors à l'état embryonal, a été fort avancée dans la période 1897—99 par les travaux de MM. LE CHÂTELIER, OSMOND, VON JÜPTNER, et en premier lieu par les recherches expérimentales de M. ROBERTS—AUSTEN, recherches qui consistaient dans l'examen des courbes de refroidissement, complétées par celui de la structure microscopique.

M. ROBERTS—AUSTEN avait tâché d'en déduire un tracé graphique, représentant l'équilibre entre les différents éléments de structure du fer et de l'acier. BAKHUIS ROOZEBOOM, ayant alors récemment achevé ses travaux sur la solidification et la transformation des cristaux mixtes, était mieux à même que personne de rectifier et de compléter le tracé de M. ROBERTS—AUSTEN. Il va sans dire qu'il y a bien des points et des lignes hypothétiques dans la figure, proposée par BAKHUIS ROOZEBOOM, mais l'enthousiasme, avec lequel elle fut reçue par les spécialistes, prouve suffisamment que son effort n'a pas été inutile.

---

[1]) Thèse 25 juin 1901; Zeitschr. f. physik. Ch. 61, 641 (1902).
[2]) Thèse 9 décembre 1902.
[3]) Thèse 17 décembre 1903.

Les principaux éléments de structure, qu'on aura à considérer dans le fer carboné, sont:
le carbone cristallisé, sous forme de graphite; le fer pur ou ferrite, existant probablement en trois modifications α, β et γ; les solutions solides de carbone et de fer γ, qu'on appelle martensite; la cémentite ou carbide de fer Fe_3C; le mélange eutectique de ferrite et cémentite ou perlite. A l'exception de la perlite ces éléments de structure figurent aussi comme phases solides, en équilibre entre elles, ou avec la seule phase liquide qu'on connaisse. Remarquons en passant que le système est binaire, et que dès lors trois phases (sous pression constante) ne coexistent qu'à une seule température, deux phases à une série de températures.

Selon Bakhuis Roozeboom la solidification et le refroidissement ultérieur se passent en traits généraux de la manière suivante. Les espèces de fer, dont la teneur en carbone varie entre 2 et 6 % (la fonte), formeront de la manière décrite pag. 396 pour $KAzO_3 + TlAzO_3$ un mélange de martensite et de graphite, dont l'eutectique contient 4.3 % C. Au moins par un refroidissement lent, car un refroidissement rapide pourra donner immédiatement un mélange de cémentite, contenant 6.6 % C et de martensite, mélange qui se transforme par un nouvel abaissement de la température en fonte blanche (cémentite + perlite). Théoriquement le mélange de martensite et graphite, indiqué plus haut, devra subir la même transformation, mais par les retards — inévitables entre corps solides — il semble rester dans la fonte appelée grise toujours de la graphite.

Les espèces de fer avec 0.85—2 % C (les aciers) fourniront d'abord, comme les précédentes, mais à une température plus élevée, de la martensite ou solution solide de fer γ et de carbone. Par la „trempe" la martensite peut subsister encore à la température ordinaire, tandis qu'un refroidissement lent lui fera subir à peu près les mêmes transformations que la fonte. Elle est, d'ailleurs, plus dure

à mesure que sa teneur en carbone est plus élevée, si, toutefois, celle-ci ne dépasse pas la limite de 1.8 % environ.

Le fer à moins de 0.85 % C. se congèlera à une température plus élevée encore, et donnera de la martensite — qui se transforme en ferrite β, puis en ferrite α, tandis que le reste, s'enrichissant sans cesse en carbone, fournit à la fin de la perlite, mélange eutectique à 0.85 % C.

Les recherches de M. Vogt à Christiania sur la solidification des silicates (Die Silikatschmelzlösungen) et celles de M. Day à Washington (où la „Carnegie Institution" a nouvellement établi un laboratoire géophysique) l'intéressaient aussi vivement comme des applications de la règle des phases.

D'autres travaux, inspirés par lui ou faits dans son laboratoire, mais qui ne se rangent pas dans une des catégories précédentes, sont ceux de M. Hoitsema [1]) sur le système (Pd, H), de M. Holsboer [2]) sur les chaleurs de dissolution, principalement celles de $CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O$, de M. van Wijk [3]) sur le système ($HClO_4$, H_2O), de M. Büchner [4]) sur la miscibilité partielle dans les systèmes composés d'acide carbonique et d'un autre corps, de M. Eggink [5]) sur les systèmes (Bi, Cl) et (Bi, Br).

L'application de la règle des phases s'est donc étendue dans la direction scientifique, comme dans la direction technique — souvent d'une manière d'abord inattendue. La règle simple de Gibbs est devenue une théorie, qui ne permet pas seulement une classification des équilibres chimiques, mais qui tâche d'éclaircir un bon nombre de phénomènes qui accompagnent l'équilibre.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Ch. **17**, 1 (1895).

[2]) Thèse 18 décembre 1900; Zeitschr. f. phys. Ch. **39**, 691 (1902).

[3]) Thèse 22 mars 1905; Zeitschr. f. anorg. Ch. **48**, 1 (1905).

[4]) Thèse 15 juin 1905; Zeitschr. f. phys. Ch. **56**, 257 (1906).

[5]) Thèse décembre 1907; Zeitschr. f. phys. Ch. **64**, 449 (1908). (Note pendant la correction).

Réunir tout cela en une classification systématique, Bakhuis Roozeboom l'a entrepris; mais sa mort prématurée ne lui a pas permis de compléter son oeuvre. Aurait-il atteint ce but, si la mort l'avait épargné? Peut-être la vie d'un homme, même une vie si bien remplie que la sienne, n'y aurait pas suffi. En tout cas la gloire réelle, indestructible, lui restera d'avoir ouvert à la Chimie un vaste champ de recherches fructueuses.

La Haye, Mai 1908.

Liste des publications

DE

H.-W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

1881.

1. Sur le bromure butylique tertiaire (Ber. d deutsch. chem. Ges., **14**, 2396).
2. Sur le tribromure d'ammonium (Ibid. 2398).

1883.

3. Sur la tension de dissociation de l'hydrate solide de l'acide sulfureux (Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam. Séance du 26 mai 1883; Rec. trav. chim., **2**, 98).

1884.

4. Sur les hydrates de l'acide sulfureux, de chlore, de brome et de l'acide chlorhydrique (Thèse soutenue le 7 juin 1884).
5. Sur l'hydrate de l'acide sulfureux (Rec. trav. chim., **3**, 29).
6. Sur l'hydrate de chlore (Ibid., 59).
7. Sur l'hydrate de brome (Ibid., 73).
8. Sur l'hydrate du gaz chlorhydrique (Ibid., 84).
9. Dissociation de l'hydrate de l'acide bromhydrique (Kon. Akademie. Séance du 27 décembre 1884; Rec. trav. chim. **3**, 433).

1885.

10. Sur la dissociation des hydrates de l'acide sulfureux, de chlore et de brome (Second mémoire) (Rec. trav. chim. **4**, 65; Kon. Akademie. Séance du 28 février 1885).
11. Solubilité de l'acide bromhydrique à des températures et sous des pressions différentes. (Rec. trav. chim. **4**, 102).
12. Dissociation de l'hydrate $HBr . 2 H_2O$ (Ibid. 108).
13. Dissociation de l'hydrate $HBr . 2 H_2O$ (Second mémoire) (Ibid. 331; Kon. Akademie. Séance du 31 octobre 1885).
14. La dissociation des composés liquides et la loi de MM. Debray et Wiedemann (Rec. trav. chim. **4**, 355; Kon. Akademie. Séance du 19 décembre 1885).
15. Dissociation du composé $AzH_4Br . 3 AzH_3$ à l'état solide et à l'état liquide (Rec. trav. chim. **4**, 361).
16. Solubilité du chlore dans l'oxychlorure de chrome (Ibid., 379).
17. Solubilité du bioxyde d'azote dans le brome (Ibid., 382).

1886.

18. Etude thermique des dissolutions de l'acide bromhydrique et de l'hydrate $HBr . 2H_2O$ (Rec. trav. chim. **5**, 323).
19. Sur les conditions d'équilibre de deux corps dans les trois états, solide, liquide et gazeux, d'après M. van der Waals (Ibid., 335).
20. Sur l'hydrate $HBr . 2H_2O$ (Troisième mémoire) (Ibid., 351).
21. Sur un nouvel hydrate de l'acide bromhydrique $HBr . H_2O$ (Ibid., 363; Kon. Akademie. Séance du 25 septembre 1886).
22. Application de la formule de M. van der Waals aux hydrates de SO_2, Cl_2, Br_2 et à la glace (Ibid., 380).
23. Sur les combinaisons du bromure d'ammonium avec l'ammoniaque (Ibid., 387).
24. Sur les points quadruples dans l'équilibre d'un système formé de deux corps (Ibid., 393).

1887.

25. Sur les différentes formes de l'équilibre chimique hétérogène (Rec. trav. chim., 6, 262).
26. Sur les points triples et multiples envisagés comme points de transition (Ibid., 304).
27. Sur l'astrakanite et les sels doubles hydratés en général (Ibid., 333; voir aussi Zeitschr. f. phys. Ch., 2, 513).

1888.

28. Etudes sur l'équilibre chimique (Zeitschr. f. phys. Chem , 2, 449.)
29. Formation des hydrates de gaz (Comptes rendus **106**, 1292).

1889.

30. Etude expérimentale et théorique sur les conditions de l'équilibre entre les combinaisons solides et liquides de l'eau avec les sels, particulièrement avec le chlorure de calcium (Rec. trav. chim., 8, 1; Arch. néerl., 23, 199; Zeitschr. f. phys. Ch. 4, 31; Kon. Akademie. Séance du 29 septembre 1888; Hand. eerste Natuur- en Geneesk. Congres, 105).
31. Sur les changements brusques dans la solubilité des sels, occasionnés par la formation de deux couches liquides. (Rec. trav. chim., 8, 257).
32. Sur la solubilité des sels (Comptes rendus **108**, 744).
33. Sur la solubilité des sels. Réponse à M. Le Châtelier (Ibid., 1013).

1890.

34. Sur les relations entre le sulfate thorique anhydre et ses hydrates, et sur les phénomènes de ralentissement dans l'hydratation et la déshydratation de ce sel (Zeitschr. f. physik. Ch., 5, 198; Arch. néerl., 24, 233 (1891); Handel. tweede Natuur- en Geneesk. Congres, 76).

35. Les combinaisons des métaux alcalins avec l'ammoniaque (Comptes rendus **110**, 134).

1891.

36. Contribution à la connaissance de la composition des eaux de la mer du Nord, le long de la côte de la Hollande (Rec. trav. chim., **10**, 91).
37. Sur la solubilité de cristaux mixtes, spécialement de deux corps isomorphes (Zeitschr. f. physik. Ch., 8, 504; Arch. néerl., **26**, 137 (1893)).
38. La solubilité des cristaux mixtes de $KClO_3$ et $TlClO_3$ (Zeitschr. f. physik. Ch., 8, 531; Arch. néerl., **26**, 171 (1893)).

1892.

39. La courbe de solubilité pour des paires de sels formant un sel double, autant que des cristaux mixtes; en particulier pour le salmiac et le chlorure ferrique (Zeitschr. f. physik. Ch., **10**, 145; Arch. néerl. **27**, 1 (1894); Kon. Akademie. Séance du 19 décembre 1891).
40. Les hydrates du chlorure ferrique (Zeitschr. f. physik. Ch., **10**, 477; Arch. néerl. **27**, 28 (1894).
41. Sur les courbes de solubilité pour les systèmes de deux corps solides (Versl. Kon. Akademie, **1**, 93).

1893.

42. Etude d'ensemble sur les états d'équilibre des solutions de deux ou trois corps avec des phases solides: constituants isolés ou combinaisons binaires et ternaires (Zeitschr. f. physik. Ch., **12**, 359; Arch. néerl. **28**, 78 (1895)).

1894.

43. Représentation graphique des systèmes hétérogènes formés de un à quatre corps, y compris la décomposition chimique (Zeitschr. f. physik. Ch., **15**, 145; Arch. néerl. **29**, 69 (1896); Versl. Kon. Akademie, **3**, 45).

44. Sur les équilibres entre phases liquides et solides dans le système eau, acide chlorhydrique, chlorure ferrique (en commun avec M. Schreinemakers) (Zeitschr. f. physik. Ch., **15**, 588; Arch. néerl., **29**, 95 (1896); Versl. Kon. Akademie, **3**, 11; Handel. vijfde Natuur- en Geneesk. Congres, 85).
45. Sur l'influence de la pression extérieure sur la transformation du sulfure mercurique noir dans la modification rouge (Versl. Kon. Akademie, **3**, 162).

1895.

46. Sur l'hydrure de palladium (Versl. Kon. Akademie, **3**, 267).

1896.

47. La culture scientifique de la chimie et ses résultats. Discours inaugural, prononcé à Amsterdam le 27 avril 1896, (Leide; D. Donner).

1898.

48. Lignes de fusion dans les systèmes composés de deux ou trois corps organiques (Versl. Kon. Akademie, **6**, 62).

1899.

49. Sur la congélation des mélanges liquides de corps tautomériques (Zeitschr. f. physik. Ch., **28**, 289; Arch. néerl., (2) **3**, 187; Versl. Kon. Akademie, 7, 235 (1898).
50. Solubilité et point de fusion, comme critéria pour les composés racémiques, les cristaux mixtes pseudoracémiques et les conglomérés inactifs (Zeitschr. f. physik. Ch., **28**, 494; Berichte **32**, 537; Versl. Kon. Akademie, **7**, 376).
51. Points de congélation des cristaux mixtes de deux corps. (Zeitschr. f. physik. Ch., **30**, 385; Arch. néerl., (2) 3, 414 (1900). Versl. Kon. Akademie, **7**, 134).
52. Points de transformation dans les cristaux mixtes (Zeitschr. f. physik. Ch., **30**, 413; Arch. néerl., (2) 3, 445 (1900)).

53. Points de fusion dans les systèmes d'isomères optiques (Versl. Kon. Akademie, **7**, 533).
54. Un exemple de transformation de cristaux mixtes en combinaison chimique (Versl. Kon. Akademie, **8**, 33).
55. La nature de la carvoxime inactive (Versl. Kon. Akademie, 8, 215).
56. Découverte de corps racémiques à l'état solide et à l'état liquide (Ber. **32**, 2172).

1900.

57. Sur les propriétés des mélanges de l'iodure mercurique avec l'iodure d'argent (Versl. Kon. Akademie, **9**, 6).
58. Le fer et l'acier du point de vue de la théorie des phases (Zeitschr. f. physik. Ch., **34**, 436; Journal of the Iron and Steel Institute, 1900).
59. Sur l'équilibre des cristaux mixtes avec la phase „vapeur''. (Arch. néerl., (2) **5**, 360 (à l'honneur de M. LORENTZ).
60. L'importance de la théorie des phases. Discours prononcé à la 72ième réunion des physiciens et médecins allemands. (Leipzig, W. Engelmann).

1901.

61. Les limites de l'état solide (Handel. achtste Natuur en Geneesk. Congres, 44).
62. Sur une nouvelle méthode pour représenter les chaleurs de dissolution (Arch. néerl., (2) **6**, 430 (à l'honneur de M. BOSSCHA).
63. Sur les amalgames du cadmium (Versl. Kon. Akademie, **10**, 3).
64. Les équilibres hétérogènes du point de vue de la théorie des phases. Première partie. (Braunschweig; Vieweg und Sohn).
65. Epuration biologique des eaux d'égout (Tijdschrift v. soc. hygiëne, **3**, 33).

1902.

66. Solutions salines à deux points d'ébullition, et quelques phénomènes qui en dérivent. (Versl. Kon. Akademie, **10**, 350).
67. Sur la fusion des mélanges binaires solides par le refroidissement (Versl. Kon. Akademie, **10**, 727).
68. Une représentation dans l'espace des domaines des phases et de leurs complexes dans les systèmes de deux composants, quand ceux-ci figurent comme les seules phases solides. (Versl. Kon. Akademie, **11**, 276; Arch. néerl., (2) **8**, 92 (1903).
69. Sur les équilibres des phases dans le système acétaldéhyde+paraldéhyde, avec ou sans transformation moléculaire (Versl. Kon. Akademie, **11**, 280; Arch. néerl., (2) **8**, 97 (1903)).
70. Sur les amalgames de l'étain (Versl. Kon. Akademie **11**, 420; Arch. néerl., (2) **8**, 260 (1903)).

1903.

71. Les lignes d'ébullition du système: soufre et chlore (Versl. Kon. Akademie, **12**, 11).
72. Sur les phénomènes de congélation et de transformation dans les systèmes (AzH_4AzO_3, $AgAzO_3$) et ($KAzO_3$, $AgAzO_3$) (Versl. Kon. Akademie, **12**, 358).
73. Sur le système: brome + iode (Versl. Kon. Akademie, **12**, 361).
74. Les lignes de sublimation des mélanges binaires (Versl. Kon. Akademie, **12**, 591).
75. Note sur le travail de M. Smits: La courbe de solubilité dans la région critique (Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 665).

1904.

76. Courbes de solubilité anomales dans les mélanges binaires, causées par l'existence de combinaisons dans la solution (en commun avec M. Aten) (Versl. Kon. Akademie, **12**, 645).

77. Les lignes de fusion du système: soufre et chlore (en commun avec M. Aten (Versl. Kon. Akademie **12**, 698).
78. Sur l'application de la théorie des phases sur les mélanges de fer et de carbone (Zeitschr. f. Elektrochemie, **10**, 489).
79. Les équilibres hétérogènes du point de vue de la théorie des phases. Deuxième partie; 1ère livraison.
80. L'état actuel des problèmes de la chimie. Discours prononcé à l'occasion de l'anniversaire de l'Université (Leide; D. Donner).
81. In memoriam Prof. Lobry de Bruyn (Chemisch Weekblad, **1**, 957).

1905.

82. Equilibres entre phases solides et liquides des systèmes ternaires, qui sont pseudobinaires; et explication des phénomènes de fusion et de solution anomaux (en commun avec M. Aten) (Zeitschr. f. physik. Ch. **53**, 449).
83. Points terminaux critiques des courbes à trois phases dont une solide, dans les mélanges binaires formant deux couches liquides (en commun avec M. Büchner). (Versl. Kon. Akademie **13**, 531).
84. Les solubilités des chlorures de chrome isomères (en commun avec M. Olie Jr.) (Versl. Kon. Akademie (**14**, 10).
85. Les branches différentes des courbes à trois phases pour solide, liquide, vapeur, dans les systèmes binaires comprenant une combinaison chimique (Versl. Kon. Akademie **14**, 374).
86. Les points d'ébullition de solutions saturées dans les systèmes binaires comprenant une combinaison chimique (Versl. Kon. Akademie, **14**, 501).

1906.

87. Courbes à trois phases dans l'alcoolate de chloral et le chlorhydrate d'aniline. (Versl. Kon. Akademie, **15**, 58).
88. Les combinaisons des halogènes entre eux. (Versl. Kon. Akademie, **15**, 334).

Hydrogénation du linalool au moyen du nickel et de l'hydrogène. Synthèse du tétrahydrolinalool (diméthyl-2-6-octanol-6),

PAR *M.* C. J. ENKLAAR.

Selon la méthode de SABATIER et SENDERENS [1]) j'ai hydrogéné les divers représentants du groupe des terpènes aliphatiques, à savoir l'ocimène, le géraniol, le citral, le citronellal et le linalool. J'ai communiqué [2]) les résultats provisoires de ce travail au 11me congrès des physiciens et médecins hollandais à Leyde, tandis que la publication définitive sur les quatre premiers corps a paru dans les „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft" [3]). Ici on trouvera les résulats de l'hydrogénation du linalool, en combinaison avec la synthèse des produits acquis.

Dans le but d'hydrogéner des quantités un peu notables des corps mentionnés, je me suis servi de l'appareil suivant.

L'appareil.

Le tube de réaction proprement dit, ayant une longueur de 80 cM. et un diamètre de 2,3 cM., était entouré d'une couche d'asbeste et était contenu dans un large tube de fer. Le tout était dressé horizontalement. Du côté où devait entrer le courant d'hydrogène le tube de réaction se rétrécissait, et se courbait en bas pour se

---

[1]) P. SABATIER et J. B. SENDERENS, Ann. chim. phys. [8], 4, 319 (1905).

[2]) Handelingen van het Elfde Natuur- en Geneeskundig Congres, p. 220 (1907); Chem. Weekblad, 4, 322 (1907); Chem. Centr. Blatt, 1907. II, 56.

[3]) Ber. 41, 2083 (1908).

relever ensuite. Dans son point le plus bas il s'élargissait en forme de petit ballon.

Un tube perpendiculaire, dans lequel perçait la tige effilée d'un entonnoir à robinet, avait son issue dans la partie supérieure de ce ballon. Le liquide à hydrogéner se trouvait dans l'entonnoir et pouvait régulièrement goutter dans le ballon, qui pouvait être chauffé ainsi que le tube de fer par la même série de becs de gaz. Les vapeurs des liquides furent alors entraînées immédiatement par le courant d'hydrogène dans le tube de réaction, et déposées après l'hydrogénation dans un récipient, muni d'un tube abducteur, plongeant dans l'eau.

Ainsi la vitesse du courant d'hydrogène pouvait être mesurée, quand il quittait l'appareil, et de même avant qu'il atteignît le nickel, au moyen d'un tube en forme de T, muni d'un robinet, qui se trouvait entre les flacons de lavage.

Pendant l'hydrogénation je mesurai l'activité du métal de temps en temps, en constatant l'absorption qui avait lieu, quand je faisais goutter du benzène pur dans l'appareil. Le métal pouvait transformer en cyclohexane facilement 20 gr. de benzène par heure; son activité ne changea pas notablement pendant un mois.

J'ai hydrogéné le linalool avec une vitesse de 10—15 gr. par heure, en évitant tout surchauffement du liquide. La température du ballon et du tube de réaction était 130°—140°. Sans que des décompositions se produisent, on peut obtenir ainsi des quantités notables des produits de l'hydiogénation.

Produits de la réaction.

Le liquide d'odeur fine et agréable, qui se rassemble dans le récipient, est constitué à part d'une certaine quantité d'eau, de deux corps distincts, qui peuvent être séparés par le fractionnement sous pression réduite.

Le premier est un décane, que j'ai obtenu [1]) aussi par

[1]) l. c.

hydrogénation du géraniol et de l'ocimène selon la même méthode (P. d'ébull. 158°—159° sous 760 m.M. de pression; $d_4^{15} = 0.7340$; $n_d^{15} = 1.4135$). WILLSTATTER et MAYER l'ont préparé [1]) ensuite en hydrogénant le géraniol au moyen du noir de platine.

Le second est un alcool de la formule $C_{10}H_{22}O$. Il distillait totalement de 88° à 88°.5 sous 14 m.M. de pression; $d_4^{15} = 0{,}8360$; $n_d^{15} = 1.4388$.

Réfraction mol.

Trouvé: 49.71.

Calculé pour $C_{10}H_{22}O$: 49.65.

0.1576 gr. de substance donnèrent 0.1984 gr. H_2O et 0.4373 gr. CO_2.

Trouvé: C 75.66; H 13.98

Calculé pour $C_{10}H_{22}O$: C 75.87; H 14.01.

L'odeur est agréable, mais elle peut être altérée assez facilement par distillation. La substance est complètement saturée; en l'agitant avec une solution de brome, celle-ci ne se décolore pas, le permanganate de potasse est sans action à froid en solution aqueuse. Quand on conduit les vapeurs de cette substance, mêlées d'hydrogène, de nouveau sur le nickel actif, elles ne sont pas changées. Par ce fait il est évident, que le décane ne prend pas naissance par réduction ultérieure du décanol, mais qu'il est formé par réduction directe du linalool. Le remplacement du groupe (OH) par un atome d'hydrogène a lieu sans que prenne naissance un terpène aliphatique par élimination des éléments de l'eau. Car le linalool ne subit pas beaucoup d'altération quand on conduit ses vapeurs à 130° sur le métal actif dans un courant d'acide carbonique.

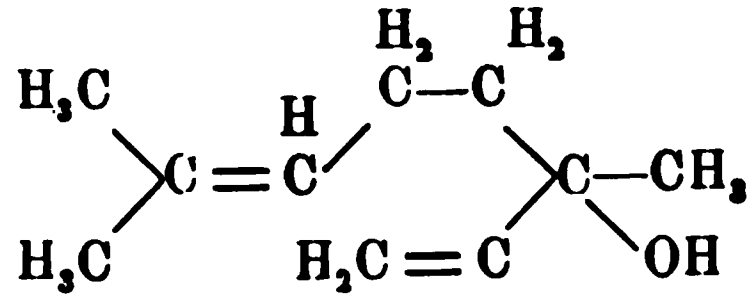
Formule probable du décanol.

TIEMANN et SEMMLER [2]) ont attribué au linalool la formule de structure suivante:

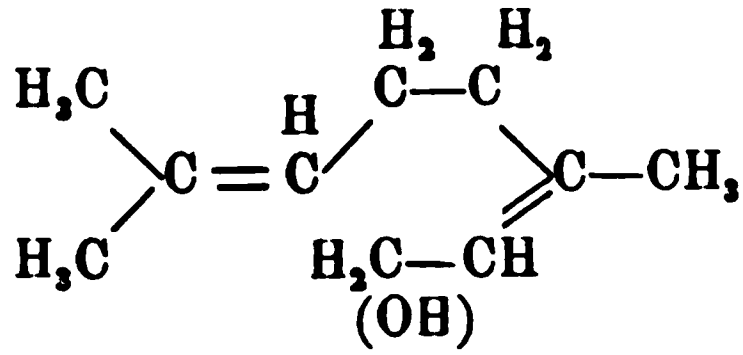
---

[1]) Ber. **41**, 1478 (1908).

[2]) Quant à la littérature sur le linalool, comparez de livre de F W. SEMMLER, die Aetherischen Öle, etc.

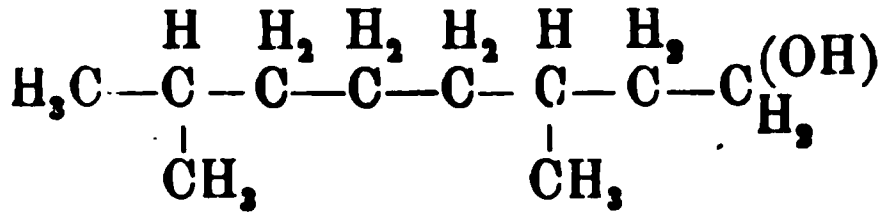


tandis que BARBIER [1]) a proposé une autre formule, celle du géraniol:



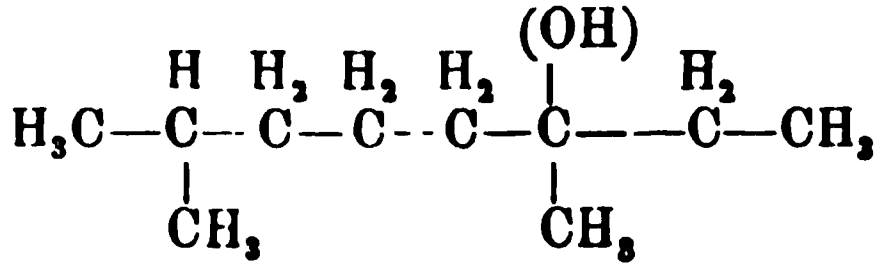
Il existerait alors une isomérie géométrique entre le géraniol et le linalool. La première formule est la plus usitée.

Si la formule de BARBIER est exacte, le décanol acquis devrait être le diméthyl-2-6-octanol-8; alors on aura:



tétrahydrolinalool selon BARBIER.

Or cet alcool est connu; il a été préparé synthétiquement par BOUVEAULT et BLANC [2]) et obtenu à l'état pur par WILLSTÄTTER et MAYER [3]) en hydrogénant le géraniol à l'aide du noir de platine. Les propriétés de cet alcool diffèrent totalement de celles du décanol décrit. En admettant l'exactitude de la première formule, cet alcool aurait la structure du diméthyl-2-6-octanol-6:



tétrahydrolinalool selon TIEMANN et SEMMLER.

Il m'a paru intéressant de réaliser la synthèse du tétrahydrolinalool. J'ai procédé de la manière suivante.

---

[1]) Bull. Soc. chim. [3], **25**, 828 (1901).

[2]) Bull. Soc. chim. [3], **31**, 1209 (1904).

[3]) Ber. **41**, 1479 (1908).

Synthèse du diméthyl-2-6-octène 2-ol-6.

Je suis parti de la méthyl—2—heptène—2—one—6, un produit qui a été obtenu synthétiquement [1]). J'ai fait agir sur ce corps la combinaison magnésienne de l'iodure d'éthyle.

8 gr. de magnésium furent mis en réaction avec 53 gr. d'iodure d'éthyle et 240 gr. d'éther sec. A la solution obtenue furent peu à peu ajoutées 27 gr. de méthylhepténone, en refroidissant avec de la glace. La réaction se manifesta par un dégagement de chaleur, tandis que le liquide se colora légèrement en brun. Ensuite le produit de la réaction fut chauffé au bain-marie pendant quelques heures, et le liquide refroidi versé sur 180 gr. d'acide acétique de 50 %. Les deux couches furent séparées dans un entonnoir à robinet, et la couche supérieure lavée à l'eau et séchée avec du carbonate de potasse; l'éther fut chassé au bain-marie et le résidu fractionné sous pression réduite. Il resta 17 gr. d'un liquide d'odeur agréable, qui bouillait constamment de 94° à 94°,5 sous 14 mM. de pression. Une partie de la méthylhepténone s'était polymérisée, tandis qu'une autre partie n'avait pas réagi. La fraction de 94°—94°,5 était le décénol attendu:

$$d_4^{15} = 0{,}8695 \qquad n_d^{15} = 1{,}4569$$

Réfraction mol.

Trouvé: 48.77.

Calculé pour $C_{10}H_{20}O$ F: 49.25.

0,1610 gr. de substance donnèrent 0,1856 gr. H_2O et 0.4514 gr. CO_2.

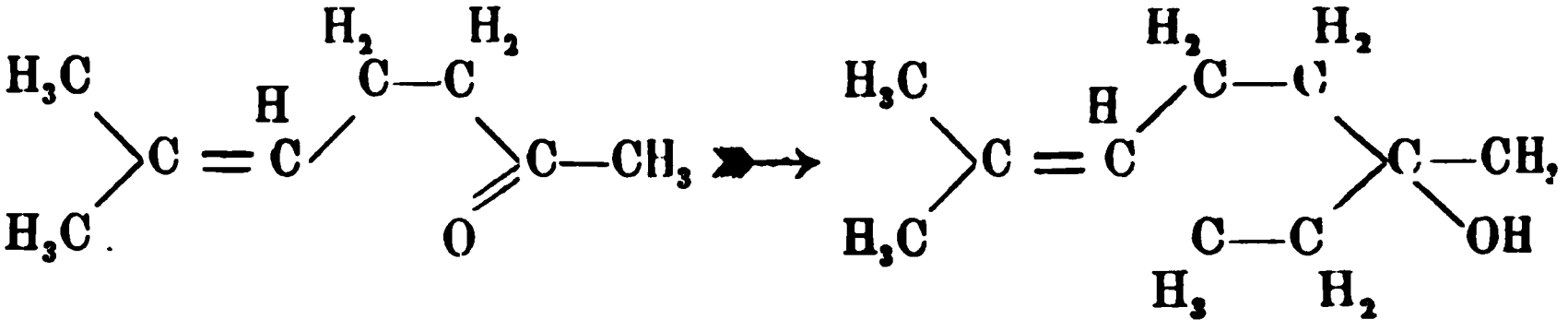
Trouvé: C 76.45; H 12.93.

Calculé pour $C_{10}H_{20}O$: C 76.83; H 12.93.

Comme la formule de structure de la méthylhepténone est connue avec beaucoup d'exactitude, le décénol obtenu ne peut avoir que la formule de structure du diméthyl-2-6-octène-2-ol-6:

---

[1]) Barbier et Bouveault, Compt. rend. **122**, 393 (1896); Verley, Bull [3], **17**, 180 (1897); Leser, Bull [3], **17**, 108 (1897); Tiemann, Ber. **31**, 824 (1898); Ipatiew, Ber. **34**, 594 (1901).



En comparant la formule de cette substance à celle du tétrahydrolinalool [1]), mentionnée ci-dessus, on verra, qu'elle ne s'en distingue que par la possession d'un soudure double. En hydrogénant le décénol selon la méthode de SABATIER et SENDERENS, le même décanol devrait prendre naissance.

Préparation du diméthyl-2-6-octanol-6.

En hydrogénant le produit précédent à l'aide du nickel de la manière décrite, j'obtins un hydrocarbure et un décanol, qui furent séparés par fractionnement sous pression réduite et avaient les propriétés suivantes: L'hydrocarbure distillait de 158° à 159° sous 766 mM. de pression après un lavage avec de l'acide sulfurique et distillation sur le sodium.

$$d_4^{15} = 0.7346 \qquad n_d^{15} = 1.4146$$

0,1547 gr. de substance donnèrent 0,2150 gr. H_2O et 0,4800 gr. CO_2.

Trouvé: C 84.62: H 15.58

Calculé pour $C_{10}H_{22}$: C 84.41; H 15.59

Le produit est donc un décane, qui a pris naissance par réduction totale de l'alcool; il est identique avec le diméthyl-2-6-octane déjà mentionné ($d_4^{15} = 0.7340$, $n_d^{15} = 1.4135$). La formation de ce corps prouve que l'organo-magnésien a réagi de façon normale sur la cétone insaturée.

Le décanol distillait de 88°,5 à 89° sous 14 mM. de pression:

$$d_4^{15} = 0.8341 \qquad n_d^{15} = 1.4372$$

0,2202 gr. de substance donnèrent 0.6140 gr. CO_2 et 0.2782 gr. H_2O.

Trouvé: C 76.10; H 14.16

Calculé pour $C_{10}H_{22}O$: C 75.87; H 14.01

[1]) Comparez la dernière formule de la page 414.

Comparaison des produits obtenus.

En comparant maintenant les propriétés du tétrahydrolinalool et du diméthyl-2-6-octanol-6 synthétique, on ne peut douter de l'identité de ces produits, comme on voit par la table suivante; j'y ajouterai encore, que les deux substances ont à peu près la même odeur.

	P. d'ébull. sous 14 mM.	D_4^{15}	Nd^{15}
tétrahydrolinalool	88°—88°,5	0,8360	1,4388
diméthyl-2-6-octanol-6 synthétique.	88°,5—89°	0,8341	1,4372

Par les résultats obtenus j'ai déterminé de façon directe la place qu'occupe le groupe (OH) dans la molécule du linalool. Ce fait était de quelque importance, parce que la synthèse directe du linalool n'était pas encore effectuée, comme celle du géraniol. Ainsi la formule du linalool de Barbier ne peut être exacte, le groupe (OH) étant placé dans la molécule du linalool au sixième atome de carbone, comme l'ont indiqué Tiemann et Semmler.

Je voudrais encore faire observer, que les points d'ébullition du linalool, du décénol décrit et du tétrahydrolinalool ne diffèrent pas sensiblement, tandis que les points d'ébullition du géraniol, du citronellol et du tétrahydrogéraniol diffèrent respectivement de 8° et 10° degrés.

Juin, 1908.

Utrecht, Lab. Org. de l'Université; Bois-le Duc, Laboratoire de l'Ecole moyenne.

Sur la composition chimique de la Matière.

PAR *M.* E. MULDER.

La conception, que les atomes, qui forment les molécules, sont composés, fut émise plusieurs fois. Mais jusqu'ici nous n'avons pas encore rencontré l'hypothèse, que ces atomes de deuxième ordre seraient composés d'atomes de troisième ordre, et ainsi de suite, à l'infini, hypothèse prononcée par nous il y a déjà longtemps.

L'éther, une forme particulière et hypothétique de la même matière (ne différant qu'en condensation), aurait, dans cet ordre d'idées, au fond une constitution analogue

En cas de matière, il y aurait donc à la fin des fins des atomes infiniment petits, qui se présentent, conception bien pas facile à saisir.

Utrecht, Octobre 1908.

Le dosage des alcaloïdes dans les feuilles de coca,

PAR M. A. W. K. DE JONG.

Il y a déjà quelques années (Ce Rec. T. XXIV, p. 307) que j'ai communiqué une méthode pour déterminer la teneur en alcaloïde des feuilles de coca, méthode qui n'est qu'un changement en mieux de celle de KELLER.

Plus tard (Ce Rec. T. XXV, p. 327) j'ai indiqué, qu'il est nécessaire de corriger encore le résultat de cette méthode en multipliant par 0.96 la quantité des alcaloïdes obtenue.

A présent j'ai comparé le résultat de cette méthode avec celui de l'extraction complète des feuilles. J'emploie pour l'extraction un appareil de SOXHLET, dans lequel se trouvent 12.5 gr. de feuilles de coca pulvérisées, et 5 c.c. d'ammoniaque.

	Méthode KELLER—DE JONG.		Idem corrigée	Extraction à l'éther		Extraction à l'éther de pétrole	
Durée	agitation d'une demi-heure			18 heures	16 heures	13 heures	16 heures
A	1.50; 1.50	moyenne 1.51	1.45	1.50	1.51	1.53	1.57
B	1.77; 1.81	„ 1.79	1.72	—	—	1.82	1.82

On voit que l'extraction complète donne environ la quantité d'alcaloïde que l'on obtient selon la méthode KELLER—DE JONG non corrigée.

La cause de cette différence doit se trouver dans la durée de l'agitation qui n'est que courte en travaillant selon la méthode KELLER—DE JONG.

Quand le flacon avec le mélange est mis à part pour deux jours après une agitation d'une heure, la méthode

corrigée donne aussi la quantité d'alcaloïde qu'on obtient par l'extraction complète.

	Méthode Keller—de Jong.			Idem corrigée	Extraction à l'éther		Extraction à l'éther de pétrole	
Durée	2 jours de repos				13 heures	16 heures	13 heures	16 heures
A	1.58;	1.61	moyenne 1.59	1.53	1.50	1.51	1.53	1.57
B	1.86;	1.87	„ 1.86	1.79	—	—	1.82	1.82

L'extraction complète des feuilles à l'éther de pétrole, comme méthode de dosage des alcaloïdes, offre quelques avantages; en travaillant de cette manière il n'est pas nécessaire par exemple de corriger le résultat et d'employer de la glace. Le prix modéré de l'éther de pétrole est aussi une circonstance favorable.

C'est pourquoi je propose de doser les alcaloïdes de coca de la manière suivante:

12.5 gr. de feuilles finement pulvérisées sont mêlés à 5 c.c. d'ammoniaque de 25 p. 100, et le mélange est extrait par l'éther de pétrole dans un extracteur Soxhlet. Après 10 à 15 heures d'extraction l'éther de pétrole, contenant les alcaloïdes, est versé dans un entonnoir à robinet. Le ballon est lavé avec de l'éther de pétrole.

Ensuite on extrait encore les feuilles pendant 3 heures et on vérifie, si la solution de l'éther de pétrole contient encore des alcaloïdes, en l'agitant avec 2 ou 3 c.c. d'acide chlorhydrique dilué. La solution chlorhydrique ne doit pas se troubler avec de l'ammoniaque. La solution des alcaloïdes dans l'éther de pétrole est agitée d'abord avec 50 c.c., puis avec 25 c.c. d'acide chlorhydrique à 0.5 % de HCl. Quand il se forme une émulsion, elle est versée dans un verre; les liquides sont séparés ensuite par une insufflation d'air.

Les liqueurs acides sont filtrées sur un petit filtre qui a été lavé deux fois avec de l'eau. La solution acide est agitée une fois avec de l'éther (que l'on met à part); on ajoute ensuite une quantité d'ammoniaque suffisante pour alcaliniser la solution. Ensuite on l'agite, d'abord avec environ 50 c.c.,

puis avec 25 c c. d'éther. Les solutions éthérées sont versées dans un ballon. Après un repos de quelques minutes on décante l'éther, avec précaution, dans un ballon taré, de façon que les gouttes d'eau déposées ne soient pas entraînées; on lave deux fois avec quelques c.c. d'éther qu'on joint au reste. Après la distillation de l'éther, le ballon est chauffé à plusieurs reprises dans l'eau bouillante, et après chaque échauffement on y laisse passer un courant d'air pour chasser l'eau et aussi une base à odeur de nicotine. On place ensuite sous un exsiccateur et l'on pèse. On répète le chauffage et l'insufflation d'air jusqu'à poids constant.

Sur les terpènes aliphatiques et leurs dérivés,

PAR *M.* C. J. ENKLAAR.

Troisième mémoire.

INTRODUCTION.

Il y a quelque temps j'ai publié [1]) les résultats d'une nvestigation sur les terpènes aliphatiques, notamment sur l'ocimène, un terpène nouveau, découvert par M. le professeur VAN ROMBURGH et sur le myrcène, connu par les recherches de M.M. POWER et KLEBER, HARRIES, BARBIER et SEMMLER. Depuis j'ai continué [2]) l'étude de ces corps. M. le professeur C. HARRIES de Kiel m'a procuré les moyens d'appliquer sa belle méthode d'ozonisation [3]) aux hydrocarbures de ce groupe. Je tiens à lui exprimer ici ma reconnaissance profonde de l'hospitalité, qu'il m'a rendue à Kiel et de la manière dont il a secouru mes efforts.

Dans ce mémoire on trouvera les données expérimentales; une discussion théorique suivra.

---

[1]) Ce Recueil, **26**, 157 (1907).

[2]) Handelingen van het elfde natuur- en geneeskundig congres, p. 220 (1907); Chem. Weekblad, **4**, 322, (1907); Chem. Centralbl. 1907, II, 56; Ber. **41**, 2083 (1908); Ce Recueil **27**, 411 (1908).

[3]) On trouvera un aperçu des résultats, obtenus jusqu'à 1905, Ann. der Chemie, **343**, 311 (1905); comparez pour le reste les mémoires de M. C. HARRIES dans les „Berichte" et les thèses des collaborateurs.

A. Ozonisation de l'ocimène.

1. D'un hydrocarbure, possédant trois liaisons doubles, on s'attendrait à une ozonide de la formule $C_{10}H_{16}O_9$. La combinaison obtenue n'a probablement pas cette constitution, en outre je n'ai pas obtenu les mêmes valeurs d'analyse chez les préparations différentes. En ozonisant plus longtemps, le pourcentage de l'ozonide en carbone et en hydrogène diminue.

Première préparation.

J'ai ozonisé jusqu'à ce que le liquide se colorât en bleu et je me servais du tétrachlorure de carbone comme dissolvant.

0.1250 gr. d'ozonide purifiée donnèrent 0.1880 gr. CO_2 et 0.0262 gr. H_2O.

Trouvé: C 41.01; H 2.34.

Calculé pour $C_{10}H_{16}O_9$: C 42.83; H 5.75.

Deuxième préparation.

J'ai ozonisé une plus grande quantité d'ocimène et cessé l'opération, avant que la couleur du liquide devînt bleue.

I 0.1282 gr. donnèrent 0.2082 gr. CO_2 et 0.0720 gr. H_2O
II 0.1208 gr. „ 0.1986 gr. CO_2
III 0.1237 gr. „ 0.2038 gr. CO_2 et 0.0654 gr. H_2O.

Trouvé: C 44.42, 44.84, 44.93; H 6.28, 5.91

Calculé pour $C_{10}H_{16}O_9$: C 42.83; H 5.75.

L'ozonide, obtenue de l'ocimène, est une huile visqueuse, légèrement colorée en jaune et insoluble dans le tétrachlorure de carbone. Quand on en chauffe une petite quantité, il se produit une combustion explosive, sans qu'une détonation se fasse entendre. Mise en contact avec de l'acide sulfurique concentré, la substance s'enflamme avec une détonation vive; chauffée avec de l'eau, elle se dissout rapidement. Ces propriétés sont bien celles d'une ozonide aliphatique. Le rendement en ozonide variait de 40 à 60 %.

La perte considérable de substance est probablement causée par une décomposition spontanée de l'ozonide en certains produits volatils. Dès le commencement de l'ozonisation on voit apparaître des vapeurs, qui bientôt se condensent en un sublimé sur le verre, refroidi à —20°. On peut retrouver une partie de ces produits dans le tétrachlorure de carbone; en évaporant ce dissolvant, elles se prennent en masse cristalline. J'ai rassemblé le sublimé et la substance dissoute; les cristaux peuvent être séparés d'une partie liquide; la dernière est soluble dans l'eau, a l'odeur de sucre brûlé, tandis que la solution aqueuse de cette substance donne un précipité avec une solution de phénylhydrazine dans l'acide acétique dilué; ce précipité ne se cristallise pas. Peut-être cette solution contient le méthylglyoxal, dont la présence sera démontrée dans les pages suivantes. La première partie, qui est cristalline, est composée de deux substances, qui peuvent être séparées, par ce que l'une d'elles est insoluble dans l'alcool; c'est le trioxymethylène, le polymère de l'aldéhyde formique; p. de f. 164°—166° après sublimation. Un mélange de cette substance avec le trioxymethylène (p. de f. 171°) fond à 167°—168°. En chauffant la substance elle se sublime en dégageant une forte odeur d'aldéhyde formique. Dissoute dans l'eau elle réduit une solution ammoniacale d'oxyde d'argent. La deuxième substance obtenue est peu soluble dans l'alcool. Après recristallisation le p. de f. est à 131°. Chauffée rapidement elle fait explosion. Un mélange de cette substance et du peroxyde d'acétone, p. de f. 131°, fond à 131°. La substance obtenue est donc le peroxyde d'acétone.

J'ai obtenu ces produits de décomposition de l'ozonide de l'ocimène dans une quantité de 20% à la première préparation.

2. Ozonisation de l'allo-ocimène.

L'allo-ocimène est un hydrocarbure aliphatique de la formule $C_{10}H_{16}$, que j'ai obtenu de l'ocimène en le faisant

bouillir sous pression normale. Il est difficile de le purifier; je disposai seulement d'un échantillon, qui était encore un mélange malgré son point d'ébullition assez constant. Quand on ozonise une solution d'allo-ocimène (2,4 gr.) dans le tétrachlorure de carbone (130 cM³.) à une température de —20°, on peut introduire 130 cM³. d'un courant d'ozone de 10% par minute, sans qu'on puisse observer à l'issue de l'appareil autre chose que l'odeur de l'aldéhyde formique. Aussi dans ce cas une fumée blanche apparaît et bientôt un sublimé se forme. Quand on sépare ce sublimé et qu'on le lave avec de l'alcool, on peut constater, qu'il y est insoluble. C'est le trioxyméthylène, identifié comme ci-devant.

A un autre endroit de la paroi du verre on peut trouver un sublimé, qui ressemble en ses propriétés au peroxyde d'acétone. Ce qui demeure dissout dans le tétrachlorure de carbone, est huileux et a les propriétés d'une ozonide. Après purification, l'analyse donna les chiffres suivants:

0.1168 gr. donnèrent 0.2004 gr. CO_2 et 0.0708 gr. H_2O.
Trouvé: C 46.79; H 6.78.

La partie la plus grande de l'ozonide s'était précipitée de la solution. Après purification elle fournissait les valeurs d'analyse suivantes:

0.1258 gr. donnèrent 0.2022 gr. CO_2 et 0.0690 gr. H_2O.
Trouvé: C 43.76; H 6.13.
Calculé pour $C_{10}H_{16}O_9$: C 42.83; H 5.75.

Cette ozonide est une huile assez explosive, qui se dissout assez rapidement, quand elle est mise en contact avec de l'eau; le rendement n'atteint que 30 à 40%. Quoique la composition de cette substance se rapproche de la valeur théorique, il me semble plus probable qu'elle soit un produit, n'ayant plus le même nombre d'atomes de carbone que l'ocimène, puisque j'ai démontré que des produits de décomposition prennent naissance en quantité considérable pendant l'ozonisation.

3. Ozonisation du dihydro-ocimène.

En même temps j'ai ozonisé cet hydrocarbure de la formule $C_{10}H_{18}$, que j'ai obtenu en hydrogénant l'ocimène avec le sodium et l'alcool éthylique. L'ozonide de cette substance est une huile épaisse, soluble dans le tétrachlorure de carbone, mais insoluble dans l'éther de pétrole; l'explosivité n'est pas grande. Je n'ai pu l'analyser, n'ayant pas assez de substance pour faire l'analyse et étudier les produits de décomposition à la fois.

4. Traitement à l'eau des ozonides mentionnées.

Afin d'atteindre une décomposition complète, j'ai dû chauffer les ozonides pendant quelques heures à 60° avec trois à cinq fois leur poids d'eau; chez les ozonides de l'ocimène et de l'allo-ocimène un courant d'un gaz s'est dégagé, qui est absorbé par une solution de potasse caustique et trouble l'eau de chaux; c'est le dioxyde de carbone. Il reste toujours un peu d'une résine jaune, que j'ai analysée après purification dans le cas de l'ocimène:

0.1254 gr. donnèrent 0.2272 gr. CO_2 et 0.0782 gr. H_2O.
Trouvé: C 49.41; H 6.53

Cette substance était probablement présente dans l'ozonide avant le traitement à l'eau; elle a pris naissance de l'ocimène par absorption d'oxygène. Ces résines, qui sont formées très facilement de ces terpènes, sont transformées par ozonisation prolongée en ozonides.

La décomposition de ces ozonides peut être atteinte à la température ordinaire; alors un contact de quatre à cinq jours avec de l'eau suffit.

5. Produits de décomposition de l'ozonide de l'ocimène, obtenus avec de l'eau.

La solution aqueuse, qu'on obtient en chauffant l'ozonide de l'ocimène avec trois fois son poids d'eau, a une couleur jaune d'or et une odeur fraîche, ressemblant celle des fraises. Elle contient des substances très altérables et dont le pouvoir réducteur est très prononcé. Le réactif de

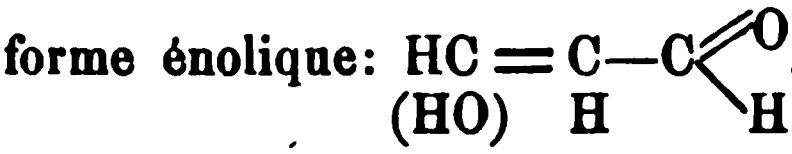
FÉHLING est réduit à la température ordinaire; une solution de phénylhydrazine dans l'acide acétique dilué forme un précipité amorphe. Avec de l'éther et l'acide chromique il se produit une couleur bleue. Toute élévation de température est suivie d'une décomposition, qui se manifeste par une coloration forte, tandis que des résines brunes se déposent bientôt. Quand on éloigne l'eau par distillation sous pression réduite, il reste un sirop, ayant une odeur de sucre brûlé. Le produit de la distillation ne contient ainsi que le résidu des acides. Dans la supposition, que ce sirop contînt le méthylglyoxal polymère, j'ai cherché à en démontrer la présence en faisant usage de la propriété de cette substance, découverte par M.M. HARRIES et TÜRK, de se transformer dans le méthylglyoxal monomère, qui bout à une température inférieure à 100° et donne une phénylhydrazone bien cristallisée du point de fusion 145° (v. PECHMANN).

En concentrant une quantité assez grande de la solution et en procédant de la manière indiquée, j'obtins quelques gouttes incolores, qui réduisaient le réactif de FÉHLING à la température ordinaire et donnaient la phénylhydrazone du p. d. f. 145°. Un mélange de cette substance et de la phénylhydrazone du méthylglyoxal, préparé par ozonisation de l'oxyde mésitique selon M.M. HARRIES et TÜRK, avait le même p. de f. Ainsi la présence du méthylglyoxal comme produit de décomposition de l'ozonide de l'ocimène était prouvée.

Il n'était pas difficile de démontrer que la même solution des produits de décompositon de l'ozonide de l'ocimène contenait l'acétone. Avec un appareil spécial de distillation on peut obtenir un liquide mobile, qui donne une fraction, ayant le point d'ébullition de l'acétone. En outre j'ai préparé la semicarbazone, qui avait le p. d. f. 187°, tandis que ce dérivé de l'acétone fond à 188°.

Il restait encore à faire des recherches sur une troisième substance, qui était caractérisée par son extrême labilité et

son odeur de fraises. Celle-ci se prouvait être la dialdéhyde malonique. Claisen et Ruder ont préparé cette substance; les propriétés n'en sont connues qu'incomplète ment. Selon Claisen cet aldéhyde existe seulement dans la

forme énolique:  .

De tels corps sont caracterisés par des colorations, que prend leur solution aqueuse, quand on y ajoute une solution de perchlorure de fer. Chez les produits de décomposition des ozonides, on n'avait pas encore observé la couleur rouge, qui selon Claisen caractérise l'aldéhyde malonique.

La solution des produits de décomposition de l'ozonide de l'ocimène me donnait une vive coloration rouge avec le perchlorure de fer; de même réagissait le produit d'une distillation sous pression réduite; quand je condensais les produits les plus volatils par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, je retrouvais encore cette réaction chez le liquide condensé. Elle faisait défaut, quand j'oxydais ou chauffais le liquide pendant quelque temps. Le corps, qui produit cette réaction, est donc très volatil et oxydable, ce qui s'accorde avec les propriétés connues de l'aldéhyde malonique. Un dérivé de cet aldéhyde est la semicarbazone, p. d. f. 250°. De la solution des produits de l'ocimène, j'obtenais avec la solution de l'acétate de semicarbazide un précipité qui, après être recristallisé, fondait à 245°. Cette substance est soluble dans de l'acide acétique glacial, tandis que la semicarbazone du méthylglyoxal (p. d. f. 265°), qui pouvait prendre naissance de la même manière, y est insoluble. On ne peut tout de même être de la sorte absolument certain de la présence de l'aldéhyde malonique, mais elle me paraît assez vraisemblable. Enfin je pris deux portions d'ozonide, pour faire une estimation des quantités des produits de décomposition. J'ai traité la première à 20°, la deuxième à 40°—60°. Parce que l'ozonide est débarrassée difficilement du tétrachlorure de carbone, je la plongeai avec le tétra-

chlorure adhérent sous trois fois son poids d'eau; le gaz, qui se produisit, passa par un tube, rempli de chlorure de calcium, puis par un tube rempli de chaux sodée et ensuite par un deuxième tube, rempli de chlorure de calcium. Lorsque la production de gaz cessa, j'aspirai un courant d'air à travers les appareils. Puis je filtrai le liquide, je pesai les résines et je séparai le tétrachlorure de carbone avec un entonnoir à robinet. Le filtratum fut distillé sous pression réduite, le récipient fut refroidi avec de l'eau glacée, les vapeurs, qui ne se condensaient pas ici, passèrent par deux longs tubes, que je refroidis avec de l'acide carbonique solide et de l'éther. Dans ces tubes je retrouvai l'acétone avec un peu d'eau, je séchai et rectifiai cette acétone. Je réunis ensuite le résidu et le produit de la distillation, et j'ajoutai une solution d'acétate de semicarbazide à une partie du liquide, afin de déterminer la quantité des aldéhydes libres; de même je déterminai dans une autre partie les quantités d'acide volatil avec les vapeurs d'eau et d'acide non volatil. Le premier est principalement l'acide acétique, le second l'acide malonique très impur. Car, après avoir éloigné du résidu non volatil les produits sirupeux par oxydation avec de l'eau oxygénée, j'obtins finalement des cristaux, fondant à 120°, et ne montrant pas de dépression du point de fusion en mélange avec l'acide malonique, du p. d. f. 132°. Un sel d'argent, préparé de l'acide obtenu, avait à peu près la composition du malonate d'argent. J'ai donc considéré l'acide non volatil comme acide malonique.

Table des quantités des produits de décomposition de l'ozonide de l'ocimène.

Quantité de l'ozonide.		Température de décomposition.	Quantité de l'acétone.	Quantité des aldéhydes libres.	Quantité d'acide volatil.
Décomposée	Inaltérée				
19 gr.	1 gr.	40°—60°	0.6 gr.	< 0.1 gr.	5.65 gr.
19.5 „	2.45 gr.	20°	1.1 gr.	< 0.1 gr.	7 gr.

Quantité d'acide non volatil.	Résidu neutre.	Quantité d'acide carbonique.
1.2 gr.	4.65 gr.	0.4 gr.
1.45 gr.	3.25 gr.	1.06 gr.

A en juger par la quantité de l'ozonide restée (résine), l'ozonisation a été poussée plus loin dans le premier cas. Dans ce sens aussi diffèrent les quantités de l'acétone et de l'acide carbonique pour les deux traitements. La nature du reste neutre non-volatil est difficile à déterminer; probablement on a affaire à des aldéhydes polymères. Il importe de constater, que parmi les acides manquent les acides lévulique et oxalique; de même je n'ai pu découvrir aucune trace de l'aldéhyde lévulique.

6. Produits de décomposition de l'ozonide de l'allo-ocimène, obtenus par le traitement à l'eau.

J'ai déjà mentionné, que pendant l'ozonisation de cet hydrocarbure le trioxyméthylène et le peroxyde d'acétone prennent naissance. J'ai traité à l'eau l'ozonide, qui s'était précipitée de la solution. La solution obtenue des produits de décomposition donnait les réactions suivantes: 1° la réaction avec l'éther et l'acide chromique, 2° celle avec le perchlorure de fer, 3° la réaction de Fehling à la température ordinaire. J'obtins une quantité considérable d'acétone, qui d'ailleurs ne bouillait pas tout à fait constamment. Par contre je ne pus constater la présence du méthylglyoxal. Cependant dans la solution se trouva un aldéhyde, volatil avec les vapeurs d'eau. J'en ai obtenu un produit cristallisé à l'aide de la phénylhydrazine. Ce sont des cristaux incolores, fondant à 230°. Analyse:

I. 0.1463 gr. donnèrent 26.75 cm³. d'azote $\begin{matrix} t = 19° \\ B = 762 \text{ m m.} \end{matrix}$

II. 0.0876 gr. „ 0.2324 gr. CO_2 et 0.0580 gr. H_2O.

Trouvé: C 72.36; H 7.40; N 21.08.

Je ne disposais pas d'assez de substance purifiée et je reviendrai sur les propriétés de cette substance, que je ne puis encore identifier avec certitude.

Le résidu sirupeux de la distillation contenait un acide et des aldéhydes polymères. Cet acide semblait être un acide bibasique à en juger d'après la composition du sel d'argent. J'ai obtenu tous ces produits [acide volatil, acide non volatil, résidu neutre, résine, acide carbonique, aldéhyde libre] à peu près dans les mêmes quantités que chez l'ocimène.

Je réussis mieux à isoler un produit déterminé chez les produits de décomposition de l'ozonide de l'allo-ocimène, soluble dans le tétrachlorure de carbone. Je concentrai la solution obtenue sous pression réduite, et distillai le résidu sous 14 m.m., en chauffant au bain d'huile. Je dissolvais le produit de la distillation, un liquide clair, dans de l'eau et en obtins un précipité cristallisé à l'aide de la phénylhydrazine. Apres recristallisation le p. d. f. était 169°, ce qui est selon M. E. Fischer le p. d. f. de la phénylhydrazone de l'acide pyruvique.

Les cristaux étaient solubles dans une goutte de soude caustique, ce qui distingue les phénylhydrazones des acides de celles des aldéhydes. En somme la présence de l'acide pyruvique est certaine.

7. Produits de décomposition de l'ozonide du dihydro-ocimène.

La solution aqueuse des produits de décomposition de cette ozonide (8.5 gr.) donnait la réaction du pyrrol; une dicétone-1-4 était donc présente. Probablement c'est l'aldéhyde lévulique. Je ne pus réduire le réactif de Fehling sans élévation de température; l'addition du perchlorure de fer produisit la coloration rouge déjà mentionnée. L'acétone fut obtenue comme ci-devant. Puis un peu d'aldéhyde malonique peut être présent.

Mais le produit principal est un acide non volatil avec les vapeurs d'eau. Après l'éloignement de l'eau et de l'acide acétique, cet acide (3.5 gr.) distilla presque totalement de 148° à 149° sous 14 m.m. de pression. Cette température est exactement celle du point d'ébullition de l'acide lévulique. Après distillation répétée, j'obtins la même substance, cette fois cependant incolore et elle devint solide dans un mélange réfrigérant. Ainsi c'est bien l'acide lévulique. Le rendement de cet acide est excellent.

B. Détermination de la dispersion des hydrocarbures décrits.

L'ocimène possède une réfraction moléculaire qui dépasse la valeur théorique de 1.8; les substances qui possèdent des systèmes conjugués de liaisons doubles montrent en général des déviations selon M. Brühl. Chez l'allo-ocimène la valeur observée de la réfraction moléculaire dépasse la valeur théorique de 6.31.

Comme une telle déviation n'avait pas encore été constatée auparavant, il était important de déterminer la dispersion de ces hydrocarbures. Du dihydro-ocimène j'avais observé une réfraction normale.

Je distillai et rectifiai les liquides sur le sodium sous pression réduite avant la détermination.

I. Ocimène: $d_4^{21} = 0.7990$; $n(H\alpha) = 1.4809$; $n(H\gamma) = 1.5084$ à 21°

La réfraction moléculaire $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d} = M\right)$ devient ainsi:

	$H\alpha$	$H\gamma - H\alpha$ (dispersion)	D
trouvé:	48.47	2.24	48.70
calculé pour $C_{10}H_{16}\overline{\overline{=}}$:		1.66	46.94
			1.76

Déviation: 0.58 ou 36 %.

II. Allo-ocimène: $d\ {}^{21.5}_{4} = 0.8990$; $n(H\alpha) = 1.5820$; $n(H\beta) = 1.5651$; $n(H\gamma) = 1.5806$;

	Hα	Hγ—Hα	D
M trouvé:	55.98	3.78	53.25
calculé pour $C_{10}H_{16}|^{=}_{3}$:		1.66	46.94
			6.31

Déviation: 2.12 ou 128 %.

III. Dihydro-ocimène: $d\ {}^{21}_{4} = 0.7750$; $n(H\alpha) = 1.4500$; $n(H\beta) = 1.4616$; $n(H\gamma) = 1.4700$;

	Hα	Hγ—Hα	D
M trouvé:	47.87	1.79	47.62
calculé pour $C_{10}H_{18}|^{=}_{2}$:		1.50	47.34
			0.28

Déviation: 0.29 ou 20 %.

CONCLUSIONS.

I. Selon la méthode d'ozonisation de M. C. Harries on peut obtenir de l'ocimène, de l'allo-ocimène et du dihydro-ocimène des ozonides huileuses.

II. La composition des ces ozonides est assez variable. Pendant l'ozonisation de l'ocimène et de l'allo-ocimène le trioxyméthylène et le peroxyde d'acétone prennent naissance.

III. La solution aqueuse des produits de décomposition, obtenue en traitant l'ozonide à l'eau contient dans le cas de l'ocimène: l'acétone, le méthylglyoxal $\left(CH_3—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underset{H}{}\right)$, l'acide acétique, l'acide malonique, et probablement aussi l'aldéhyde malonique; dans le cas de l'allo-ocimène: l'acétone, l'acide pyruvique, et probablement l'aldéhyde malonique; dans le cas du dihydro-ociméne: l'acétone, l'acide lévulique en quantité consi-

dérable, l'acide acétique et probablement aussi l'aldéhyde lévulique et l'aldéhyde malonique.

IV. J'ai déterminé la dispersion moléculaire de ces hydrocarbures et constaté des écarts considérables de la théorie.

Avant de discuter les conséquences théoriques, je veux compléter ces expériences en quelques points.

Août 1908.

Kiel, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

OF
CALIFORNIA

Etudes sur la Bromuration du Toluène II,

PAR *M.M.* A. F. HOLLEMAN et J. J. POLAK,

avec le concours de *M.M.* VAN DER LAAN et EUWES.

INTRODUCTION.

En voulant continuer ses recherches quantitatives sur la bromuration du toluène (voyez ce Rec. **26**, 1), afin d'élucider certains points qui exigeaient encore une étude plus approfondie, M. VAN DER LAAN se heurta à un résultat tout-à-fait inattendu. Quand il répétait une de ses expériences, savoir la bromuration du toluène à 50° dans l'obscurité, il trouvait, qu'il se formait en quatre essais 55.6; 55.5; 57.7 et 57.8 % de bromure de benzyle, tandis qu'il avait obtenu auparavant en moyenne 43.7 % de cette substance.

Il était donc de toute nécessité d'élucider avant tout ce grand écart. M. VAN DER LAAN, ayant quitté le laboratoire, nous continuâmes ses recherches, lorsqu'un mémoire de M.M. BRUNER et DLUSKA (Bull. de l'acad. des sc. de Cracovie, Juillet 1907) jeta un jour tout-à-fait nouveau sur ce phénomène. Ces savants s'étaient occupés à déterminer la vitesse de la réaction entre le brome et le toluène sous diverses circonstances. Voulant déterminer la constante de vitesse aussi bien pour la formation du bromotoluène que pour celle du

bromure de benzyle, ils devaient doser la quantité de ces isomères dans le produit de la réaction; alors ils découvrirent, que la proportion, dans laquelle se forment ces isomères, dépend des quantités relatives de toluène et de brome, qui sont mises en réaction, de sorte que la quantité de bromure de benzyle augmente, quand on emploie moins de brome sur une même quantité de toluène.

Les écarts de M. VAN DER LAAN purent trouver par là une explication; car la seule différence entre ses essais antérieurs et les postérieurs était, qu'il avait employé auparavant 3 cM^3. de brome sur 50 cM^3. de toluène, tandis que plus tard il n'employait que 2.5 cM^3. de brome.

Cependant, BRUNER et DLUSKA avaient travaillé sous des circonstances tout autres. Ils avaient scellé à la lampe leurs tubes, contenant le mélange de brome et de toluène, tandis que VAN DER LAAN avait fait tous ses essais en vase ouvert, de sorte que le bromure d'hydrogène formé pouvait s'échapper. Il était possible, que la présence de cette matière dans les essais des dits savants en modifiait considérablement le résultat. Nous résolûmes donc de répéter leurs essais, mais en employant notre méthode d'opérer, c'est-à-dire en vase ouvert, afin de pouvoir constater, que le résultat est vraiment le même, comme les écarts observés par VAN DER. LAAN le faisaient déjà soupçonner. Mais pour une autre raison encore des expériences de ce genre nous semblaient utiles M.M. BRUNER et DLUSKA n'avaient constaté le fait nommé qu'à la température de 25°; il était donc nécessaire d'agir encore à une autre température pour connaître son influence sur le phénomène. D'autre part, M. VAN DER LAAN avait constaté pour la proportion d'environ 8 molécules de toluène sur une molécule de brome la parfaite régularité avec laquelle la quantité de bromure de benzyle augmente avec la température. Après la découverte des dits savants il devenait nécessaire de prouver, qu'il en était ainsi encore pour d'autres proportions de toluène et de brome. En étendant ainsi nos connaissances dans deux directions, tout

reproche de fortuité — d'ailleurs mal fondé — de nos premiers résultats, exprimée par M. BRUNER [1]), devait disparaître.

Influence de la dilution sur le produit de bromuration du toluène dans l'obscurité.

Toutes les opérations furent exécutées exactement suivant les méthodes décrites dans le mémoire cité de M. VAN DER LAAN; il suffit donc de donner ici simplement les résultats acquis.

L'action du brome sur le toluène fut continuée pendant 3 jours à 50°.0; alors tout le brome libre avait disparu. L'influence de la dilution est très claire:

---

[1]) M. BRUNER, dans le mémoire, cité plus haut, s'était permis de faire quelques remarques malveillantes à propos de la recherche de mon élève M. VAN DER LAAN l. c., qui tentaient à faire croire, qu'elle est de peu de valeur. Je les aurais passées sous silence, si elles avaient été justes, sachant, qu'il est inutile de discuter sur des questions de politesse. Le fait cependant qu'elles sont parfaitement injustes m'oblige de les réfuter.

M. BRUNER dit d'abord, que le dosage exact des bromotoluènes *p* et *o* dans le produit de la réaction ne valait pas du tout la peine, parce qu'il avait déjà présumé, que le rapport de ces isomères ne change que peu avec la température. Je ne crois pas, que les présomptions de M. BRUNER aient une telle valeur, qu'elles rendent inutiles des expériences exactes. Aussi je ne vois pas pourquoi il est moins important de constater, que le rapport *o* : *p* est peu influencé par la température, que de prouver d'autre part, que le rapport bromotoluène: bromure de benzyle en est fortement influencé. Avant les expériences de M. VAN DER LAAN personne n'avait su la constance approximative du premier rapport.

En second lieu, M. BRUNER dit, que les chiffres, obtenus par M. VAN DER LAAN pour l'influence de la température sur le rapport bromure de benzyle: bromotoluène ne sont que des chiffres fortuits (Zufallszahlen), qui n'ont nulle valeur générale. Je réponds, que ces chiffres ont été obtenus dans des expériences strictement comparables entre elles et qu'ils ont donné pour la première fois une idée concise sur l'influence de la température dans cette réaction. Le mémoire présent prouve d'ailleurs, que la chose ne se passe pas autrement, quand la dilution du brome dans le toluène est modifiée; ce que M. BRUNER aurait peut-être aussi pu prévoir et ce qui l'aurait retenu de faire cette remarque. H.

Molécules de toluène sur 1 mol. de Br_2.		% de bromure de benzyle dans le produit de la réaction.	Auteur.
Temp. 50°.0	4.26	24.1	EUWES.
	8.00	42.3 [1])	»
	8.47	45.3	»
	10.47	56.2	»
	13.40	67.0	»
	20.60	82.5	POLAK.
	28.55	95.3	EUWES.

Nous avons exécuté aussi quelques déterminations de ce genre à la température de 25°, parce que celles que publient BRUNER et DLUSKA l.c. ne sont pas tout-à-fait propres au but proposé; en effet, ils ont cessé leurs expériences (faites dans un autre but, c'est-à-dire pour mesurer la vitesse de la réaction), avant que tout le brome eût disparu; pour cette cause leurs chiffres finals sont trop bas et ne sont donc pas comparables, ni entre eux, ni avec les chiffres trouvés par nous.

Tableau extrait du mémoire de BRUNER et DLUSKA. Temp. 25°.

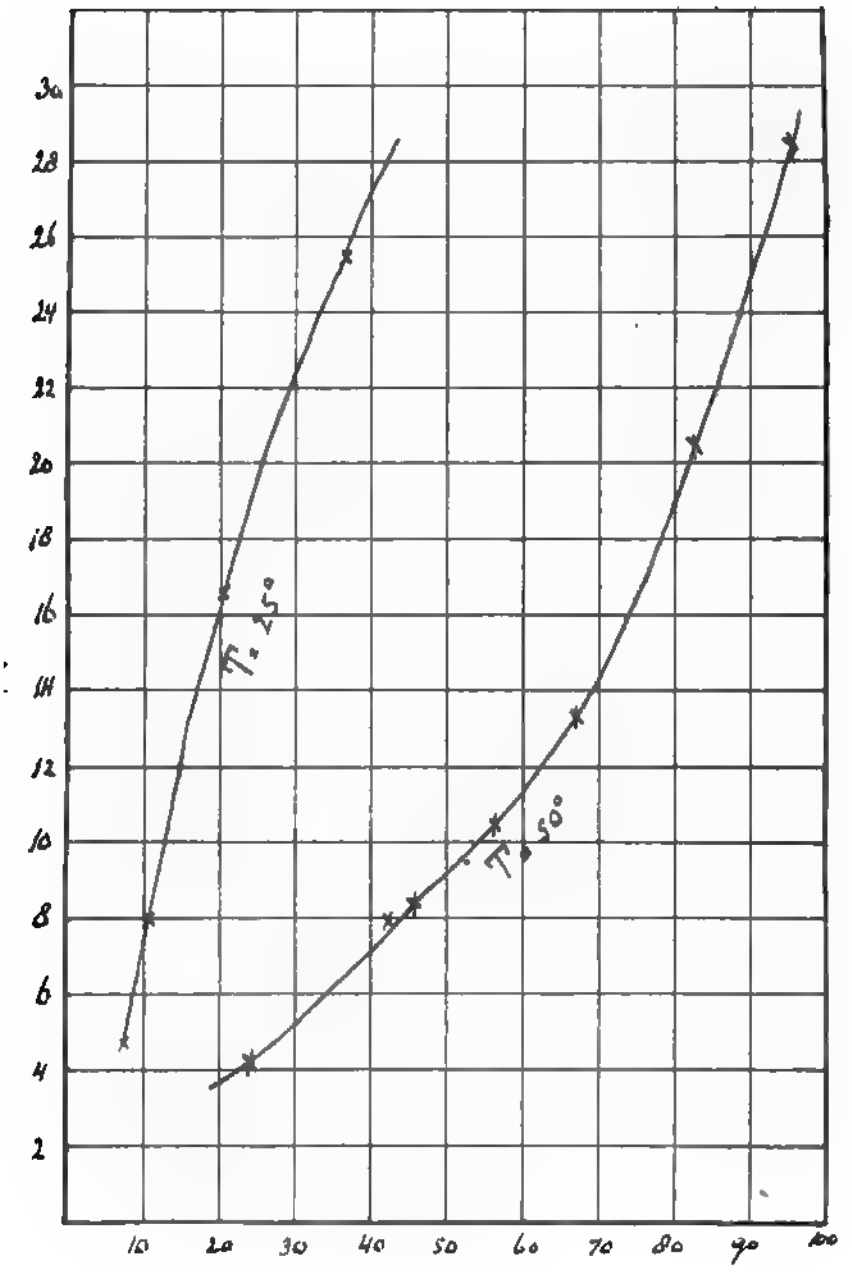
Mol. de toluène sur 1 mol. de Br_2.		% de bromure de benzyle. Auteur.	Mol. de toluène sur 1 mol. de Br_2.	% de bromure de benzyle.	% de brome entré en action.
Temp. 25°	4.7	7.9 POLAK	5	2.7	86.1
	8.0	10.6 V. D. LAAN	10	10.4	98.8
	16.6	20.1 POLAK	15	24.4	94.1
	25.5	36.5 »	25	36.3	90.2
			40	45.6	97.1
			100	42.4	76.1

Nous nous sommes bornés à ces quatre essais à 25°, parce que chacun d'eux coûtait 3 semaines, avant que tout le brome eût disparu.

Une extrapolation des chiffres de BRUNER et DLUSKA jusqu'à 100 % de brome entré en action est trop incertaine, parce qu'ils mentionnent, que l'accuratesse de leurs déterminations ne dépasse pas 3 %. Les chiffres de nos tableaux ci-dessus sont exacts à ± 1 %. Voici la représentation graphique des tableaux à 50° et à 25°.

---

[1]) V. D. LAAN l. c. trouvait 43.7 pour la proportion approximative de 1 mol. de Br_2 sur 8 mol. de toluène.


30
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
T. 25°
T. 50°
% de bromure de benzyle

Il était intéressant de savoir, si la proportion de l'ortho- et du parabromotoluène dans le produit de la réaction subit aussi l'influence de la dilution, qui est si prononcée pour la proportion bromotoluène: bromure de benzyle. Dans ce but, les deux bromotoluènes furent dosés dans les expériences exécutées à 50° et à 25° pour deux dilutions. En voici les résultats:

Mol. de toluène sur 1 mol. Br_2.		Point de sol. du mélange ortho para.	% de bromotoluène.		
			Ortho.	Para.	Auteur.
Temp. 50°	8.0	1°.2	42.1	57.9	Euwes.
		1°.0	41 8	58.2	v. d. Laan.
	10.47	0°.1	43.7	56.3	Euwes.
Temp. 25°	4.7	2°.4	39.8	60.2	Polak.
	8.0	2°.5	39.7	60.3	v. d. Laan

Il semble donc, qu'il y ait une légère variation, qui est cependant encore moins prononcée que dans le cas du changement de la température.

Influence de la température.

L'influence de la température sur la formation de bromure de benzyle aux mêmes dilutions se manifeste plus clairement, quand on calcule par interpolation les pourcents de ce bromure à 50° pour les proportions de brome et de toluène, qu'on trouve dans le tableau à 25°. Ainsi on trouve:

Mol. de toluène sur 1 mol. Br_2.	% de bromure de benzyle.	
	Temp. 25°.	Temp. 50°.
4.7	7.9	26.2
8.0	10.6	42.3
16.6	20.1	73.9
25.5	36 5	90.5

Comme le montre aussi la représentation graphique, il n'y a pas de proportionnalité entre les chiffres des colonnes 2 et 3; cependant le caractère général du phénomène est indépendant de la dilution; une augmentation de la température cause à chaque dilution une augmentation considérable de la quantité de bromure de benzyle.

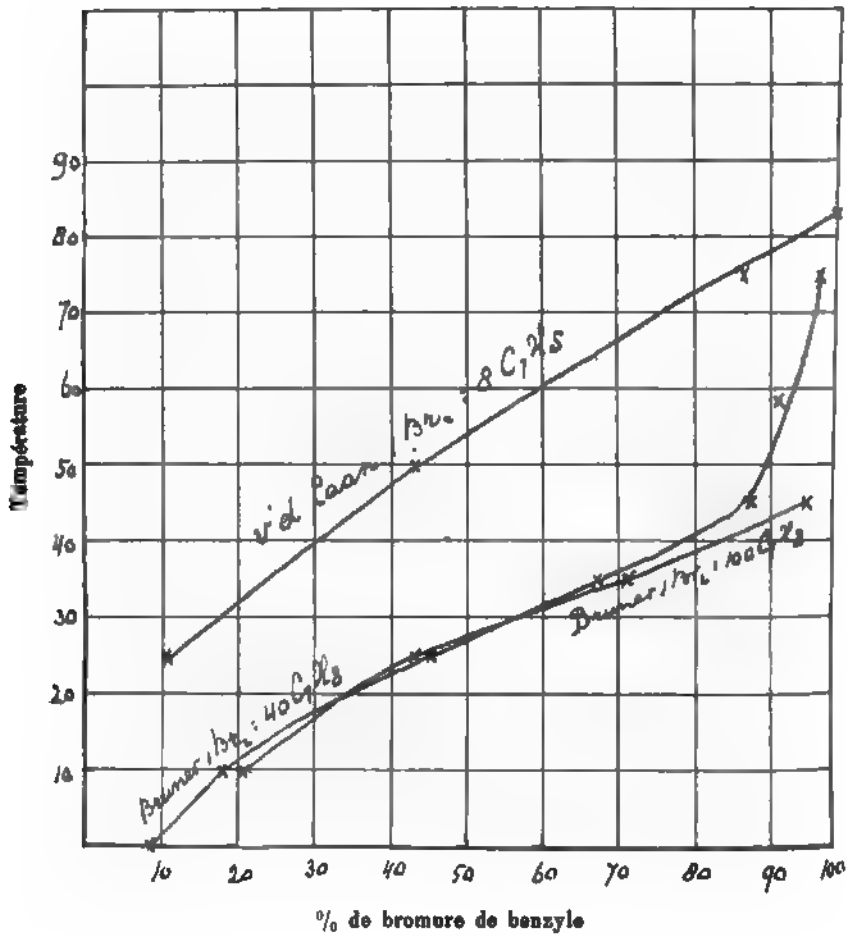
M. VAN DER LAAN avait déterminé antérieurement pour une dilution de 8 mol. de toluène sur 1 mol. de brome l'influence, qu'exerce la température sur la quantité du bromure de benzyle, qui se forme. Par extrapolation il conclut, qu'à partir de 83° il doit se former exclusivement du bromure de benzyle, en remarquant cependant, que l'expérience devait décider si cette extrapolation est permise. Il a donc traité 50 c.M³. de toluène avec environ 2.5 c.M³. de brome comme dans ses expériences antérieures, dans l'obscurité à 84°; en trois essais il a trouvé dans le produit de la réaction:

97.0; 101.7; 102.0% de bromure de benzyle

en moyenne donc 100.2%. Les différences assez grandes entre ces analyses doivent être attribuées à ce que la proportion de brome et de toluène n'était pas exactement la même dans ces expériences.

Les résultats acquis par lui sont réunis dans le graphique de la page 442.

Dans le mémoire de BRUNER et DLUSKA, l. c. se trouvent aussi des données pour la relation de la température avec les pourcents de bromure de benzyle formé. Je les ai réunies dans le même graphique. Comme on le voit, la courbe pour Br_2 : toluène = 1 : 100 a le même parcours très régulier que celle de VAN DER LAAN pour $Br_2 : C_7H_8 = 1 : 8$, tandis que la courbe de B. et D. pour la dilution 1 : 40 suit un parcours tout autre. On pourrait l'attribuer partiellement à des fautes d'analyse, partiellement à ce que ces chiffres ne sont de nouveau pas strictement comparables ici, parce que la réaction est interrompue avant que tout le brome libre soit consommé; mais nous avouons, que ces explications ne



nous suffisent pas tout-à-fait. Il faut donc laisser à M.M. Brunner et Dluska le soin d'éclaircir ce point par de nouveaux essais.

Actions des catalyseurs.

Afin d'éclaircir le résultat remarquable, que la proportion bromure de benzyle: bromotoluène dépend de la concentration avec laquelle le brome agit sur le toluène, on pourrait former l'hypothèse suivante: le produit primaire

de la réaction entre le toluène et le brome est le bromure de benzyle. Celui-ci est changé par des catalyseurs comme l'iode, $SbBr_3$, $FeBr_3$, $AlBr_3$ en bromotoluènes. Quand le brome agit en concentration considérable, il agit comme autocatalyseur, formant donc des bromotoluènes, tandis qu'en grande dilution cette autocatalyse est à peu près annulée.

Pour examiner si cette hypothèse peut être admise, M. Euwes a étudié l'action de catalyseurs sur le bromure de benzyle.

1. $FeBr_3$ comme catalyseur.

7.174 gr. de bromure de benzyle furent dissous dans 50 c.M³ de toluène, et l'on ajouta à la solution 0.037 gr. de $FeBr_3$. La solution, dont la température fut maintenue à 50°, se trouva pendant trois jours dans l'obscurité parfaite. La pureté du bromure de benzyle fut constatée par titrage avec une solution alcoolique de nitrate d'argent (voyez le mémoire de M. van der Laan); on trouva 100.5% et 99.6% de bromure. La réaction fut étudiée dans le même appareil (Rec. **26**, 34) que ce savant avait déjà employé.

Après ce laps de temps presque tout le brome s'était séparé du bromure de benzyle sous forme d'acide bromhydrique; il ne restait que 0.012 gr. ou 1.3% de bromure de benzyle inattaqué. Après la distillation du toluène, le matras contenait une huile exempte de brome, qui fut soumise à la distillation fractionnée dans le vide. La plus grande partie passait à 15 m.M. à 159°.5; le point de solidification fut trouvé à environ —30°; le poids spéc. était de 0.9976 à 15°.0. Il nous semblait probable, que nous avions entre les mains le p-benzyltoluène: $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . CH_3$. Pour le prouver nous avons préparé une plus grande quantité de ce produit en laissant séjourner un mélange de 250 gr. de toluène, 50 gr. de chlorure de benzyle et 0.380 gr. de $FeCl_3$ pendant 3 jours à 50° dans l'obscurité. Après fractionnement répété 34 gr. d'une fraction furent obtenus,

bouillant à 271—272° sous 750.2 m.M. de press. bar., tandis que ZINCKE trouva pour le p. benzyltoluène 279—280° sans mentionner la pression. En oxydant avec de l'acide chromique (voyez ZINCKE A. **161**, 93) nous obtînmes de l'acide benzoylbenzoïque $C_6H_5 . CO . C_6H_4 . CO_2H$, point de fusion 194°, après recristallisation dans l'alcool. Par titrage on trouva:

0.1890 gr. exigèrent 8.39 cM³. de potasse 0.1 normale pour la neutralisation.
0.1890 „ „ 8.26 „ „ „ „ „ „ „ „

Poids moléculaire trouvé: 225 et 227.
Calculé: 226.

Le fer comme catalyseur ne change donc pas le bromure ou le chlorure de benzyle en des bromo- ou chlorotoluènes, mais il agit comme condensateur. On ne peut donc pas admettre, que dans la bromuration du toluène en présence du fer le bromure de benzyle soit un produit intérmédiaire; le produit, obtenu dans l'action de 50 cM³. de toluène, 3 cM³. de brome et 0.064 gr. Fe à 50° dans l'obscurité, contenait 46.9 % de brome (calculé pour C_7H_7Br 46.78), et était tout-à-fait exempt de bromure de benzyle. Sous l'influence du fer, la substitution dans le noyau est donc la réaction primaire.

2. Bromure d'antimoine comme catalyseur.

On fit réagir 21.834 gr. de bromure de benzyle et 100 c.M³. de toluène sur 5.940 gr. de bromure d'antimoine à 50° dans l'obscurité pendant 3 jours. 20.736 gr. du bromure organique ne furent pas attaqués; donc seulement 5 % ont disparu. Après éloignement du $SbBr_3$ et du bromure de benzyle (par la diméthylaniline, voyez ce Rec. **26**, 26) il resta un liquide, qui ne se solidifia pas à —50° et dont le dosage de brome donna le résultat suivant: 0.177 gr. donnèrent 0.212 gr. AgBr ou 50.9 % de Br, tandis qu'on calcule pour C_7H_7Br 46.78 de Br. Il s'est donc formé des produits contenant plus de brome. Leur petite quantité

rendait impossible une étude plus détaillée. Le $SbBr_3$ n'est donc non plus capable de changer le bromure de benzyle en bromotoluène.

3. Action du brome même.

Il était toutefois possible, que le brome seul eût le pouvoir de faire cette transformation, que les autres catalyseurs ne sont pas capables de réaliser. Dans le but de vérifier cette idée, M. Euwes a mélangé 4.169 gr. de bromure de benzyle, 50 c.M³. de toluène et 1.3 c.M³. de brome à 50° dans l'obscurité. Après trois jours, quand le brome avait disparu, il s'était formé 4.207 gr. de C_7H_7Br (bromotoluène + bromure de benzyle) La quantité totale de bromure de benzyle fut évaluée à 7.405 gr. Il s'était donc formé $7.405 - 4.169 = 3.236$ gr. de ce corps. Le C_7H_7Br formé dans la réaction contenait donc $\frac{3.236}{4.207} \times 100 = 79.3\,\%$ de bromure de benzyle. Or, les expériences décrites plus haut sur l'influence de la concentration indiquent pour une relation de 1 mol. de brome sur 20 mol. de toluène (employée dans cette réaction) environ 81 % de bromure de benzyle. La quantité de cette combinaison, ajoutée auparavant, n'a donc subi aucun changement.

Ayant prouvé dans ce qui précède, que l'hypothèse de l'autocatalyse ne peut pas expliquer la variation du rapport bromure de benzyle: bromotoluène avec la dilution, il faut examiner, si d'autres hypothèses sont capables d'en rendre compte.

1. M. Bruner l. c. (p. 718) a émis l'hypothèse, que la substitution dans le noyau est causée par une autre matière que celle dans la chaîne latérale. En l'admettant, on peut faire plusieurs suppositions sur la nature des substances,

qui causent la substitution d'une part ou d'autre. M. Bruner suppose, que ce sont les molécules Br_2, qui causent la substitution dans le groupe CH_3, tandis que le noyau est substitué par des atomes ou ions de brome.

2. M. Bancroft, Journ. physical chemistry **12**, 439, suppose une scission de la molécule de brome suivant l'équilibre $Br_2 \rightleftarrows Br^+ + Br^-$ et admet encore l'existence de l'équilibre $Br_2 . Br^+ \rightleftarrows Br_2 + Br^+$; il réussit ainsi à expliquer l'influence de la dilution, de la température et des catalyseurs en admettant de plus quelques hypothèses concernant l'influence de ces agents sur la dissociation de Br_2 et de $Br_2 . Br^+$; cependant aucune de ces nombreuses hypothèses n'est appuyée d'autre part de données expérimentales.

Outre sur des considérations théoriques plus ou moins vraisemblables, aussi bien M. Bruner que M. Bancroft fondent leur opinion, que ce sont les atomes ou ions de brome qui attaquent le noyau, sur des expériences de M.M. J. B. Cohen, Dawson et Crosland, Soc. **87**, 1034 (1905). Ces savants versèrent une couche de toluène sur de l'acide chlorhydrique concentré, et firent bouillir le mélange sur un bain de sable, pendant que l'acide fut traité avec un courant électrique. Ils observèrent ainsi, que le chlore à l'état naissant, développé électrolytiquement, n'attaque que le noyau, de sorte qu'il ne se forme de cette manière que des chlorotoluènes et point de chlorure de benzyle. D'autre part, en introduisant du chlore ordinaire dans le mélange bouillant de toluène et d'acide chlorhydrique concentré, ils obtinrent dans une réaction plus lente de grandes quantités de chlorure de benzyle, comme toujours quand le toluène à l'ébullition est attaqué par le chlore.

Il nous semblait qu'une tout-autre explication doit être

donnée de ces résultats, que d'admettre que ce chlore électrolytique contient des atomes de chlore et que ce sont eux, qui attaquent exclusivement le noyau. Car outre le chlore, il se développe aussi de l'hydrogène dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique. Cet hydrogène à l'état naissant doit réduire le chlorure de benzyle, qui s'est formé. Le toluène régénéré ainsi est attaqué de nouveau par le chlore avec formation de chlorotoluènes beaucoup plus difficiles à réduire d'une part et de chlorure de benzyle facilement réductible d'autre part, etc. jusqu'à ce que tout le toluène soit converti en chlorotoluènes. Mais encore, la lecture soigneuse de leur mémoire fait naître des doutes, si en réalité leur produit de réaction n'avait pas contenu de chlorure de benzyle, parce que leur méthode de recherche, l'oxydation du produit de réaction, et la séparation des acides chlorobenzoïques formés, peut facilement causer des erreurs. En effet, ils divisèrent leur produit de réaction par distillation fractionnée en deux parties, l'une bouillantde 150—155°, l'autre — étant le résidu — d'un point d'ébullition plus haut. Ce résidu devait contenir le chlorure de benzyle, s'il était présent (point d'ébullition 176°). Or, tandis que l'oxydation de la fraction 150—155° donnait des acides d'un point de fusion de 214—225° ou de 208—226°, l'oxydation du résidu en donnait d'un point de fusion de 128—170° ou de 115—175°; l'infériorité de ces points de fusion pouvait être causée par la présence d'acide benzoïque, provenant de chlorure de benzyle.

Il nous semblait donc nécessaire de répéter les expériences des dits savants; mais en étudiant la bromuration du toluène, nous avons employé l'acide bromhydrique concentré au lieu de l'acide chlorhydrique. Nous avons donc introduit dans un matras à trois cols, comme ils le décrivent, 150 c.M.^{3} d'acide bromhydrique de 48 $^0/_0$ et 50 c.M.^{3} de toluène. Un courant de 2.3 ampère passait par l'acide bouillant pendant deux heures. L'appareil se trouvait exposé à la lumière diffuse. Après ce temps, la

couche surnageante fut lavée soigneusement jusqu'à ce que l'eau ne donnât plus la moindre opalisation avec du nitrate d'argent. En la mêlant ensuite avec une solution alcoolique de ce nitrate un précipité abondant de AgBr se formait, indiquant la formation d'une quantité considérable de bromure de benzyle.

Le même résultat fut acquis, quand la cathode fut placée dans un vase poreux contenant seulement de l'acide bromhydrique. Pour prouver d'autre part, que le bromure de benzyle est réduit par l'hydrogène électrolytique, nous avons mis la cathode dans un vase poreux contenant de l'acide sulfurique dilué et quelques c.M.^{3} de bromure de benzyle; ce vase fut placé dans un cristallisoir contenant aussi cet acide et l'anode. Pendant 2 heures nous fîmes passer un courant électrique de 2 ampères. Après ce temps l'acide dans le vase poreux fut soigneusement séparé du bromure de benzyle et donnait alors un précipité léger avec du nitrate d'argent, indiquant donc la réduction du bromure de benzyle. Cependant cette réduction est si lente, qu'elle ne peut pas empêcher la formation de bromure de benzyle dans les expériences de Cohen et Dawson.

Il est donc prouvé par ces expériences, que le seul argument expérimental pour l'hypothèse en question ne peut être utilisé. D'ailleurs, des arguments de nature théorique peuvent aussi être cités contre elle.

Une hypothèse qui aura quelque valeur devra non seulement expliquer la cause de la substitution dans le noyau ou dans la chaîne latérale, mais aussi l'influence qu'exercent la température et la dilution sur la nature du produit de la réaction. Or, l'hypothèse de M. Bruner ne satisfait pas à cette dernière condition. En effet, elle peut être représentée par les équations suivantes:

$$C_6H_5 . CH_3 + \underset{\text{atomes}}{2\,Br} = Br\,C_6\,H_4 . CH_3 + HBr;$$

$$C_6\,H_5 . CH_3 + \underset{\text{molécule}}{Br_2} = C_6\,H_5 . CH_2\,Br + HBr.$$

En outre, on a $Br_2 \rightleftarrows 2\,Br.$

Posons maintenant la concentration des atomes de brome C_1, celle des molécules de brome C_2 et les vitesses des deux réactions V_1 et V_2; on aura

$$V_1 = K_1 C_1^2;\ V_2 = K_2 C_2 \text{ et } C_1^2 = K_3 C_2$$

quand les K sont les constantes de vitesse de ces réactions et quand on admet que la quantité du toluène est assez grande pour rendre la concentration constante. Il suit de ces équations

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{K_1 K_3}{K_2}$$

ce qui indique que le rapport dans lequel le bromotoluène et le bromure de benzyle se forment doit être constant, qu'il ne varie donc pas avec la concentration.

C'est en effet ce que M. Bruner a trouvé pour des dilutions du brome au delà de 1 mol. de brome sur 40 mol. de toluène. Quand on observe que pour des concentrations en brome plus fortes, ces équations ne peuvent plus être utilisées, on ne fait en somme autre chose que de renoncer à l'explication des phénomènes observés par l'hypothèse émise. Il faut ajouter de nouvelles hypothèses pour se tirer des difficultés, comme M. Bancroft l'a déjà fait; mais il nous semble, qu'une telle accumulation d'hypothèses, quoiqu'elles aient une certaine vraisemblance, ne peut plus avoir la prétention de présenter une explication des données expérimentales.

3. On pourrait encore admettre, que des combinaisons HBr_n attaquent le noyau benzénique, tandis que les molécules de brome libre se jettent sur la chaîne latérale. D'abord, l'existence de telles combinaisons a été démontrée plusieurs fois, spécialement en des solutions aqueuses. Il est un fait bien connu, que l'addition d'acide bromhydrique à une solution aqueuse de brome diminue de beaucoup la tension de vapeur du brome, tandis que la couleur devient beaucoup plus claire. Aussi, la solubilité des halogènes dans de l'eau est fort augmentée

par la présence des acides halogénohydriques. Roloff (Ph. Ch. **13**, 341) prouvait par l'extraction d'une solution aqueuse de $KBr + Br_2$ avec du sulfure de carbone, que ces deux matières se combinent à KBr_3; et le résultat était le même, quand il substituait KBr par HBr.

Quant à l'action de ces combinaisons HBr_n, Bugarski (Ph. Ch. **38**, 561) en étudiant l'action du brome sur l'alcool éthylique aboutit au résultat, que HBr_n est sans action, tandis que seulement le brome resté libre agit.

Richards et Stull étudièrent l'action du brome sur des solutions aqueuses d'acide oxalique. Ils observèrent, que cette action se ralentit beaucoup dans son parcours, ce qu'ils expliquent par l'hypothèse, que l'acide bromhydrique, qui se forme, lie partiellement le brome et en empêche l'action sur l'acide oxalique. Cependant, dans tous ces cas on a eu affaire avec de solution aqueuses; il serait possible que l'anion Br′ se combine avec du brome, mais pas HBr lui même. En effet, M. Büchner et M^elle^ Karsten [1]) viennent de démontrer que la courbe de fusion du systéme $HBr + Br_2$ ne donne aucune indice pour l'existence de combinaisons HBr_n. Cependant, en admettant qu'en solution toluénique il existe encore des combinaisons de HBr et de brome, les faits observés semblent s'expliquer d'une façon toute naturelle; car la supposition que de telles combinaisons HBr_n sont dissociées soit par la chaleur, soit par dilution est tout-à-fait vraisemblable; par l'action de la chaleur, aussi bien que par celle de la dilution le brome libre augmente alors et en même temps la substitution dans la chaîne latérale devient de plus en plus prépondérante.

Quoiqu'il en soit, nous nous sommes convaincus, qu'en effet l'action de l'acide bromhydrique sur le mode de substitution est très grande. Parce que cet acide ne se dissout que peu dans le toluène, nous nous sommes servis de sa solution, saturée à température ordinaire, dans l'acide

---

[1]) Versl. Kon. Acad. v. W. décembre 1905.

acétique glacial. Pour éliminer l'influence de ce dernier acide lui-même, nous avons bromuré aussi le toluène dans l'acide acétique sans acide bromhydrique.

Voici les expériences:

1. A température ordinaire 25 c.M³. de toluène, 100 c.M³. d'acide acétique-bromhydrique et 1.5 c.M³. de brome furent mêlés. Tandis que le brome, mêlé avec le toluène seul, a disparu dans quelques minutes, quand le matras est exposé à la lumière, la couleur du brome était encore intensive après une semaine, quoique le matras contenant le mélange acétique fût exposé autant que possible à la pleine lumière solaire.

2. Le même essai, mais sans acide bromhydrique, montrait qu'encore dans ce cas la réaction était beaucoup retardée, car quoiqu' après une exposition de deux heures à la lumière solaire intense la couleur du brome était beaucoup amoindrie, elle était encore assez intense après une semaine.

3. 25 c.M³. de toluène, 100 c.M³. d'acide acétique-bromhydrique et 1.5 c.M³. de brome, formant un liquide homogène, furent scellés dans un matras de Würtz et chauffés sur le bain marie bouillant dans la lumière solaire. Après six heures, la couleur était jaune clair; elle persistait en prolongeant la durée de la chauffe. La liqueur fut versée dans de l'eau, lavée soigneusement jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donnât plus la moindre opalescence avec du nitrate d'argent. La couleur ne disparut point par un lavage avec une solution de thiosulfate; elle n'était donc pas causée par le brome. Dans une partie aliquote le bromure de benzyle fut dosé de la manière ordinaire avec une solution alcoolique de nitrate d'argent. Trouvé 13 % de bromure de benzyle.

4. Le même essai que 3, sauf que les 100 c.M³. d'acide acétique-bromhydrique furent substitués par 100 c.M³. d'acide acétique glacial. Après 8 heures la couleur était jaune-clair; ici encore tout le brome était entré en reaction. Bromure de benzyle 68 %. Nous voyons donc, que la présence d'une grande quantité d'acide bromhydrique ralentit énormément

la formation du bromure de benzyle car même dans la lumière solaire il ne se forme que 13 % de ce bromure au lieu de 100 %. Observons encore que l'acide acétique n'est pas attaqué par le brome dans ces circontances.

5. Nous avons encore fait l'essai suivant dans l'obscurité. 80 c.M³. d'acide acétique-bromhydrique, 20 c.M³. de toluène et 1.3 c.M³. de brome furent scellés dans un matras de Würtz, enduit de laque noire. Après 6 jours de chauffage à 49° dans un thermostat le matras s'ouvrit avec pression. La couleur du liquide était jaune très clair; elle ne disparut point avec du thiosulfate. Trouvé 4 % de bromure de benzyle tandisque sans acide acétique-bromhydrique il se forme 41 %

Ces essais corroborent donc l'hypothèse émise, du moins du côté qualitatif.

L'action de l'acide acétique seul peut être attribuée à ce que tout l'acide bromhydrique, qui se forme dans la réaction, reste dissous et peut donc se combiner avec le brome encore présent. De la même manière on peut expliquer l'essai de M.M. Bruner et Dluska l.c., qui trouvèrent, que la formation du bromure de benzyle est fort amoindrie en solution nitrobenzénique; or, le nitrobenzène dissout aussi assez facilement l'acide bromhydrique.

Aussi l'action des catalyseurs devient plus claire. Il est bien vraisemblable, que Fe, Al, Sb, etc. peuvent former encore des halogénides plus riches en halogène que FeX_3, AlX_3, SbX_5, (X = halogène), qui attaquent exclusivement le noyau. Seulement, parce qu'ils agissent déjà en quantités fort petites (voyez le mémoire de M. van der Laan), il faut supposer qu'ils exercent en même temps une action accélératrice trés forte.

Cependant, il y a encore bien des difficultés. D'abord on a la formatien presque exclusive de bromotoluènes à basse température. Il suit de l'hypothèse, que le brome et le

tolnène doivent agir d'abord pour former un peu de bromure de benzyle; alors le HBr formé peut se combiner avec le brome libre et le polybromure attaque ensuite le noyau. Puisque la quantité de bromure de benzyle formé est presque nulle, tandis que d'autre part la concentration du brome libre doit être considérable dans la première partie du procès, il faut émettre encore l'hypothèse, que la vitesse de formation du bromure de benzyle est beaucoup plus petite que celle des bromotolnènes. Mais alors, pour expliquer la formation prépondérante de ce bromure à des températures plus hautes, il faut supposer ou bien que la proportion de ces vitesses se modifie considérablement avec la température, ou bien que la dissociation du polybromure devient presque totale, ou en troisième lieu, que ces deux causes agissent en même temps. Il faut donc faire encore quelques hypothèses auxiliaires fort difficiles à vérifier; par là l'hypothèse primitive perd beaucoup de sa valeur. De plus, nous avons essayé à exprimer dans une formule mathématique l'influence des polybromures sur la marche de la réaction; en effet, on peut y exprimer assez facilement, que le rapport des vitesses de réaction des bromotolnènes d'une part et du bromure de benzyle d'autre part dépend des concentrations du brome et de l'acide bromhydrique; mais la vérification de cette formule échoua sur le manque de connaissances exactes de la dissociation de ces polybromures.

RESUMÉ.

1. L'influence de la dilution sur le rapport bromotolnènes: bromure de benzyle est démontrée pour les températures de 25° et de 50°.
2. L'influence de la température sur ce rapport est étudiée de nouveau (voyez le mémoire de M. Van der Laan).
3. L'action de divers catalyseurs est étudiée surtout dans le but de savoir, s'ils sont capables de convertir le bromure de benzyle en bromotolnènes. Une telle conversion n'a pas lieu.

4. L'hypothèse de M.M. Bruner et Dluska et de M. Bancroft, que ce sont les atomes ou ions de brome, qui substituent le noyau, tandis que les molécules de brome attaquent la chaîne latérale, n'est pas soutenable.
5. L'influence considérable qu'exerce l'acide bromhydrique sur le rapport nommé est démontrée.
6. Il est démontré, que l'hypothèse, suivant laquelle le noyau est attaqué par des molécules HBr_n, tandis que la chaîne latérale l'est par les molécules de brome, a quelque vraisemblance; cependant un nombre de difficultés doivent encore être levées, avant qu'elle puisse servir à expliquer les phénomènes observés.

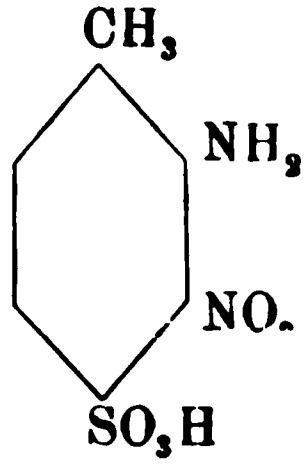
Amsterdam, Octobre 1908.

Lab. de chimie organique de l'Université.

Sur la préparation du 2-chloro-3-nitrotoluène,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Pour préparer ce corps, il faut d'abord se procurer la 3-nitro-2-toluidine. LELLMANN et WÜRTHNER, A. **228**, 240, ont obtenu ce dernier corps par la nitration de l'acéto-*o*-toluide; mais le groupe nitro se place surtout en 5, de sorte que le rendement du produit désiré est minime. Plus tard NIETZKI et POLLINI, B. **23**, 138, ont obtenu la 3-nitro *o*-toluidine par une méthode qui fut améliorée par GNEHM et BLUMER (A. **304**, 103). Ils introduisent le groupe sulfonique dans l'ortho-acétotoluide et nitrent ensuite l'acide sulfonique; ainsi ils obtiennent



dont le groupe sulfonique est ensuite éliminé. M. VAN DEN AREND obtint cependant dans mon laboratoire un rendement fort peu satisfaisant en suivant cette méthode, savoir 0.5—1 gr. de nitrotoluidine, en employant 20 gr. d'acéto-orthotoluide.

Beaucoup plus avantageuse est la méthode décrite par Reverdin et Crépieux, B. 33, 2497. L'ortho-acétotoluide est nitrée suivant eux par un mélange d'acide acétique glacial et d'acide nitrique fumant; le produit brut de cette nitration est chauffé avec de l'acide chlorhydrique à un réfrigérant ascendant, afin d'éliminer le groupe acétyle. Quand on traite ensuite cette liqueur acide avec de la vapeur d'eau, c'est seulement la nitrotoluidine $CH_3, NH_2, NO_2 = 1, 2, 3$, qui passe, tandis que l'isomère 1, 2, 5, qui s'est formé aussi, reste dans le matras. Comme ces savants nous avons obtenu de 15 gr. d'acéto-orthotoluide 5.3 gr. de nitrotoluidine 1, 2, 3.

Wynne et Greeves ont converti cette nitrotoluidine en chloronitrotoluène; ils obtinrent de 13.5 gr. d'amine 6 gr. d'une liqueur, avec un point d'ébullition de 265° à 760 m.M. En diazotant de la manière décrite ici, le rendement est sensiblement plus grand. 7.6 gr. de nitrotoluidine sont dissous dans 100 c.M³. d'acide acétique glacial et 20 c.M³. d'acide chlorhydrique de 39 %. En refroidissant avec de la glace on ajoute à la solution 7 gr. de nitrite de sodium dissous dans un peu d'eau. En attendant on fait bouillir un mélange de 6.2 gr. de $CuSO_4 . 5\,aq$, 11.2 gr. de KCl, 40 gr. d'eau, 5.5 gr. d'acide sulfurique de 96 %, 10 gr. de limaille de cuivre et 5 c.M³. d'acide chlorhydrique de 39 % jusqu'à décoloration complète. La solution diazotée est alors ajoutée à ce mélange. Quand le dégagement d'azote a cessé, on distille dans un courant de vapeur d'eau; l'huile qui passe est dissoute dans du benzène, cette solution est séchée; ensuite le benzène est distillé. Le résidu est distillé dans le vide. On obtient ainsi une huile jaune clair, qui se prend complètement en une masse de grands cristaux qui fondent d'abord à 17°, mais dont le point de fusion peut être élevé à 21°.5 en les fondant partiellement et en les essorant ensuite à la trompe. Le rendement en produit distillé est de 84 % de la théorie. Le dosage de chlore donna le résultat suivant:

0.1565 gr. donnèrent 0.1318 gr. de AgCl;
Cl Trouvé: 20.83,
Calculé: 20.70 pour $CH_3 . Cl . NO_2 . C_6H_3$.

Quand on fond ce 2-chloro-3-nitrotoluène et quand on le laisse ensuite en repos pendant quelques jours à la température ambiante, on l'obtient en cristaux de plusieurs centimètres de longueur.

Amsterdam, Août 1908.

Lab. de chim. org. de l'Univ.

Sur une méthode pour doser de petites quantités d'impuretés dans l'orthotoluidine et dans l'orthonitrotoluène

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Dans son travail sur l'action du brome sur le toluène [1]), M. VAN DER LAAN avait besoin d'orthobromotoluène, absolument exempt de son isomère para. Il le prépara en partant d'une *o*-toluidine parfaitement pure, qu'il obtint comme il l'a décrit l.c. par cristallisation de son oxalate.

L'observation qu'une quantité de 2 % d'aniline ou de *p*-toluidine, ajoutée à de l'orthotoluidine pure, peut être très facilement démontree par l'abaissement du point de solidification de l'acéto-*o*-toluidide, m'engagea à étudier un peu plus en détail la possibilité de découvrir par cette voie de petites quantités d'impuretés dans l'orthotoluidine, étude dont j'ai publié les résultats dans les comptes rendus de l'acad. roy. des Sc. d'Amsterdam, Tome 13[1], 398 [1904]. Ayant fait depuis ce temps quelques autres applications de la méthode, publiée l.c., je donne ici un aperçu de cette méthode elle-même et de ses applications.

Comme elle est basée sur l'abaissement du point de solidification de l'orthoacétotoluide en y ajoutant l'isomère para, il faut d'abord déterminer cet abaissement pour des quantités connues de cet isomère; les valeurs observées sont réunies dans le petit tableau ci-dessous:

---

[1]) Ce Rec. 26, 1.

teneur en para en $^0/_0$	point de sol.
0	109.15
1.12	108.45
2.42	107.75
9.58	103.2
13.6	100.8

Que 109.15 est réellement le point de solidification de l'ortho-acétotoluide pur fut prouvé par une nouvelle cristallisation de l'oxalate correspondant. En regagnant la toluidine et en la convertissant dans son dérivé acétylé, le point de sol. de ce dérivé n'avait pas changé.

Voici la déscription de la méthode que j'employai pour doser la teneur en *p*-toluidine dans l'orthotoluidine.

25.2 Gr. d'acide oxalique ($^1/_5$ mol.) sont dissous dans 1 L. d'eau chaude. On ajoute lentement à la liqueur 42.8 gr. de la toluidine [$^2/_5$ mol.]. En refroidissant, l'oxalate de toluidine se sépare; le ballon est mis dans de l'eau glacée pour augmenter la cristallisation. Quand il a pris la température d'environ 0°, les cristaux sont essorés fortement à la trompe et lavés une fois avec un peu d'eau. La toluidine est alors regagnée aussi bien des cristaux que de la liqueur-mère en y ajoutant une lessive de soude caustique, et en faisant passer ensuite un courant de vapeur d'eau. Pour éviter des pertes, il est nécessaire d'extraire le distillat aqueux deux fois avec de l'éther, après en avoir séparé la toluidine non dissoute par un entonnoir à robinet. Ensuite une partie de la toluidine regagnée, aussi bien des cristaux que de la liqueur-mère, est transformée séparément en son dérivé acétylé en y ajoutant par gramme de substance 2 c.M.^{3} d'acide acétique glacial et 1 c.M.^{3} d'anhydride acétique. On évapore au bain-marie et on distille le résidu dans le vide; tout passe sauf un très petit résidu noir. Alors, le point de solidification des deux portions de l'acétotoluide est déterminé, et on en déduit la quantité de *p*-toluidine.

Voici les résultats obtenus avec deux échantillons du commerce, dits chimiquement purs.

I. Regagné des cristaux 31.0 gr.; de la liqueur-mère 10.2 gr.; en somme 41.2 gr., tandis que 42.8 gr. ont été employés.

Point de sol. du dérivé acétylé gagné des cristaux.... 109.15. Il était donc pur.

Point de sol. du dérivé acétylé gagné de la liqueur mère.... 107.15, correspondant à 3.6 % de p-toluidine ou 0.37 gr. dans les 10.2 gr. L'échantillon contenait donc $\frac{0.37 \times 100}{41.2} = 0.9\,\%$ d'impuretés.

II. Regagné des cristaux 30.5 gr.; de la liqueur-mère 11.2; en somme 41.7, tandis que 42.8 gr. ont été employés.

Point de sol. du dérivé acétylé gagné des cristaux.... 108°.45; il contenait donc encore 1.1 % ou 0.34 gr. d'impuretés.

Point de sol. du dérivé acétylé gagné de la liqueur-mère.... 101°.9, correspondant avec 12.1 % ou 1.36 gr. de l'isomère para. En totalité $1.36 + 0.34 = 1.70$ gr. ou 4.1 %.

Quand la teneur en para dépasse 1 à 2 %, on peut abréger la méthode en convertissant la toluidine telle quelle en son dérivé acetylé et en déterminant son point de sol., parce qu'alors son abaissement est assez considérable pour être mesuré avec une exactitude suffisante. En effet, avec quelque expérience on atteint facilement une détermination de ce point à 0°.1 ou à 0°.2 près. Un abaissement de 0°.2 accuse une teneur en para de 0.32 %.

Parce que la liqueur-mère contient environ $^1/_4$ de la quantité totale, mise en oeuvre, la concentration de l'isomère para y est donc quadruplée, ce qui est cause que la limite déterminable devient 4 fois plus petite et atteint donc 0.08 %; cette limite se réduit à 0.04 % si la détermination a été exacte à 0°.1 près.

Dans ce qui précède, j'ai supposé que l'impureté, contenue dans l'orthotoluidine, consiste en l'isomère para. En effet, c'est ce corps qui est le plus difficile à éloigner dans la

préparation de l'orthotoluidine. On pourrait penser que la détermination du point eutectique du mélange de *p*- et d'*o*-acétotoluide peut donner ici des renseignements sur la nature de l'impureté. Car quand celle-ci consiste en effet en *p* toluidine, le point eutectique du produit acétylé doit se confondre avec celui du système o- + *p*-acétotoluide; au contraire quand ce point est trouvé plus bas, l'impureté doit être d'autre nature. Je n'ai pourtant pas réussi à déterminer le point eutectique du système nommé avec assez de précision pour pouvoir appliquer la méthode que je viens d'indiquer.

L'usine de Meister, Lucius et Brüning à Hoechst prépare depuis quelques années de l'orthonitrotoluène d'une pureté remarquable. Le mélange brut des nitrotoluènes, comme il résulte de la nitration du toluène, est délivré d'abord par congélation et distillation de la plus grande partie de l'isomère para qu'il contient. Quand le résidu n'a plus qu'une teneur de quelques pourcents en para, l'ortho en est isolé à son tour à l'état pur par congélation. La dite maison eut l'obligeance de mettre à ma disposition, sur ma demande, 200 gr. de leur préparation, afin de déterminer la petite quantité de l'isomère para qu'elle put encore contenir [1]).

Dans ce but cet *o*-nitrotoluène fut réduit en portions de 40 gr. en les mettant en contact avec 800 c.M³. d'eau et 70 gr. de limaille de fer, et en introduisant quelques fois 10 c.M³. d'acide chlorhydrique dans le ballon, dont le contenu fut agité mécaniquement. 42.8 Gr. de la toluidine obtenue ainsi furent convertis en oxalate. Point de sol. de l'acétotoluide, obtenu des cristaux d'oxalate: 109°.0, accusant 0.24 % dans 30 gr. = 0.072 gr. Point de sol. de l'acétotoluide, gagné des eaux mères, 108°.1, accusant dans la quantité de toluidine contenue dans ces eaux-mères 1.6 %

---

[1]) Chem. Weekblad 2, 553 [1905].

de para; donc $\frac{1.6 \times 11}{100} = 0.176$; en somme $0.176 + 0.072 =$ 0.248 gr. ou 0.58 %.

Plus tard, M. Van den Arend ayant besoin dans une autre recherche d'orthonitrotoluène absolument exempt de son isomère para, je m'adressai de nouveau à l'usine nommée, la priant de vouloir me céder une préparation de leur orthonitrotoluène, mais purifiée par congélation deux fois répétée. La maison eut l'obligeance de mettre de nouveau à ma disposition une quantité considérable de la préparation, purifiée de cette manière, dont je tiens à la remercier ici aussi cordialement. Le résultat de l'examen fut le suivant. Point de sol. de l'acétotoluide obtenu des cristaux de l'oxalate: 105°.15. Point de sol. de l'acétotoluide obtenu de l'eau mère: 108°.8. Il s'en suit que l'orthonitrotoluène, purifié de la sorte, a un très haut degré de pureté, parce qu'il ne contient plus que 0.13 % de l'isomère para.

Dans l'exécution des expériences de cette petite recherche j'ai été habilement secondé par M.M. Van der Laan, Jungius et Van den Arend.

Amsterdam, Août 1908.

Lab. de chim. org. de l'Univ.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

A.

Page

ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) et BLANKSMA (J. J.). Transformation du l-gulose et du l-idose en l-sorbose 1

B.

BLANKSMA (J. J.). Bromuration et nitration de phénols métasubstitués 25

—— Nitration du m-dibromo et du m-dichloronitrobenzène symétrique 42

—— Sur le trinitrophénétol 2.3.4 et quelques-uns de ses dérivés 49

—— Nitration du 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène 251

—— Voir: ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) et BLANKSMA (J. J.)

BÖESEKEN (J.). Sur la substitution successive des atomes de chlore du tétrachlorure de carbone par des groupes aromatiques (Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts). (VIII^{ième} communication) 5

—— Sur la condensation des dérivés dihalogénés du benzène avec les chlorures d'acétyle et de benzoyle sous l'influence du chlorure d'aluminium. (Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts). (IX^{ième} communication) . 10

D.

DEUSS (J. J. B.). Sur l'action du chlorure d'aluminium sur le thiophénol 145

E.

ENKLAAR (C. J.). Hydrogénation du linalool au moyen du nickel et de l'hydrogène. Synthèse du tétrahydrolinalool (dimethyl-2-6-octanol-6) 411
—— (C. J.). Sur les terpènes aliphatiques et leurs dérivés. (Troisième mémoire) 422
EUWES (P. C. J.). Voir: HOLLEMAN (A. F.).

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.) et FRIEDMANN (H.). La nitration et l'acétylation du glycinanhydride et de ses homologues méthyliques: l'alanine anhydride et l'anhydride α-amino-isobutyrique . . 192
FRIEDMANN (H.). Voir FRANCHIMONT (A. P. N) et FRIEDMANN (H.)

H.

HAAN (T. DE). La condensation des β-dicétones avec l'urée . 162
HENRY (LOUIS). Observations au sujet de la volatilité relative de divers groupes d'éthers acétiques 79
—— Sur la volatilité comparée dans certains groupes de composés carbonés mixtes 97
HOLLEMAN (A. F.) Avec le concours de EUWES (P. C. J.) Sur le nitrodibromobenzène vicinal (NO_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3) et sur la nitration de l'orthodibromobenzène 153
—— Études sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène. (Onzième mémoire). Nitration des acides ortho- et isophtaliques par HUISINGA (J.) . . . 260
—— Sur la préparation du 2-chloro-3-nitrotoluène 455
—— Sur une méthode pour doser de petites quantités d'impuretés dans l'orthotoluidine et dans l'orthonitrotoluène 458
—— et POLAK (J. J.) Études sur la bromuration du toluène (II), avec le concours de M. M. VAN DER LAAN et EUWES. . . 435
HUISINGA (J.) Nitration des acides ortho- et isophtaliques . . 260

J.

JONG (A. W. K. DE) Différences individuelles dans la teneur en alcaloides des plantes de coca 16
—— La présence de la diméthylinosite inactive dans le latex de Melaboeai de Sumatra 257

JONG (A. W. K. DE) Le dosage des alcaloïdes dans les feuilles de coca 419
JONGKEES (W. J. A.) Sur l'acide iminodiacétique et quelques-uns de ses dérivés 287

M.

MOLL VAN CHARANTE (J.) Recherches sur les corps qui jouent un rôle dans la synthèse de l'acide salicylique 58
MONTAGNE (P. J.) De l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur les cétones (premier mémoire) . . . 327
MULDER (E.) Sur la composition chimique de la matière . . 418

P.

POLAK (J. J.). Voir: HOLLEMAN (A. F.) et POLAK (J. J.)

S.

SIRKS (H. A.) Études sur les six acides dinitrobenzoïques . . 207
SPRING (W.) Sur la couleur du glycol éthylénique et de la glycerine 110
SWARTS (FRÉD.) Sur la chaleur de formation des composés organiques fluorés 119
—— Sur la chloruration de l'alcool bifluoré 128
STORTENBEKER (W.) HENRI GUILLAUME BAKHUIS ROOZEBOOM . 360
—— Liste des publications de H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM . 403

V.

VALETON (J. J. P.) Sur les réactions de l'acide pentathionique en dissolution aqueuse 149

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acétone. C_3H_6O.

Acétylacétone. $C_5H_8O_2$.

Acétylacétone-urée. Voir: **4**. 6-Diméthyl-2-oxypyrimidine.

Acétylation. La nitration et l'- du glycinanhydride et de ses homologues méthyliques: l'alanine anhydride et l'anhydride α-amino-isobutyrique. A. P. N. Franchimont et H. Friedmann. 192—206.

Acétyliminoacétonitrile. $C_6H_7ON_3$.

Acétyliminodiacétamide. Voir: $C_6H_9O_5N$.

Acétyliminodiacétate diméthylique. Voir: $C_6H_9O_5N$.

Acétyliminodiacétonitrile. Voir: $C_6H_9O_5N$.

Acide acétique. $C_2H_4O_2$:

„ **acétylimino-diacétique.** $C_6H_9O_5N$.

„ **α. amino-isobutyrique.** $C_4H_9O_2N$.

„ **carbonyl-di-iminodiacétique.** $C_9H_{12}O_9N_2$.

„ **carboxyméthyl-iminodiacétique.** $C_6H_9O_6N$.

„ **dibenzalidonique.** $C_{20}H_{20}O_7$.

„ **2-5-dibromobenzoïque.** $C_7H_4O_2Br_2$.

„ **1-4-dicétopipérazine. N. diacétique.** $C_8H_{10}O_6N_2$.

Acides dichlorobenzoïques. $C_7H_4O_2Cl_2$.

Acide difluoracétique. $C_2H_2O_2Fl_2$.

„ **difluorchloracétique.** $C_2HO_2ClFl_2$.

Acides dinitrobenzoïques. $C_7H_4O_6N_2$. Études sur les six acides dinitrobenzoïques. H. S. Sirks. 207—250.

[Introduction. I. Préparation des six acides dinitrobenzoïques, 208—222. II. Leur conductibilité électrique, 224—237. III. Vitesse d'éthérification de ces acides, 237—247. Aperçu général des résultats. 248—250.]

Acides fluorbenzoïques. $C_7H_5O_2Fl$.

Acide l-gulonique. $C_6H_{12}O_7$.

„ **l-idonique.** $C_6H_{12}O_7$.

„ **iminodiacétique.** $C_4H_7O_4N$. v. Sur l'- et quelques-uns de ses dérivés. W. J. A. Jongkees (d'après sa thèse pour le doctorat en chimie, Leyde, 1908). 287 – 326.

[Introduction, 287—291. Partie expérimentale: Dérivés de l'acide iminodiacétique non substitués à l'azote, 292—306. Combinaisons nées par substitution de l'hydrogène du groupe imine de l'acide iminodiacétique. I. Combinaisons nées par réaction intermoléculaire II. Introduction du groupement —CO—R, 306—320. Action de l'ammoniaque sur le chloroformyliminodiacétate diméthylique et le carboxyméthylimino-diacétonitrile, 320—326.]

Acide isophtalique. $C_8H_6O_4$.

„ **lévulique.** $C_5H_6O_3$.

„ **malonique.** $C_3H_4O_4$.

„ **nitramino-acétique.** $C_2H_4O_4N_2$.

Acides nitro-orthophtaliques α- **et** β- $C_8H_5O_6N$.

Acide pentathionique. Sur les réactions de l'acide pentathionique en dissolution aqueuse. J. J. P. Valenton. Les réactions connues se produisent aussi avec une dissolution colloïdale de soufre pur et ont besoin d'être révisées, 149—152.

Acide phénylcarbonique. $C_7H_6O_3$.

„ **phtalique.** $C_8H_6O_4$.

„ **pyruvique.** $C_3H_4O_3$.

„ **salicylique.** (Recherches sur les corps qui jouent un rôle dans la synthèse de l'--) J. Moll van Charante. 58—77.

Historique et discussion des résultats de M.M. Lobry de Bruyn et Tymstra 58—63. Expériences de l'auteur 66—77.

Acide 2-4-6-tribromobenzoïque. $C_7H_3O_2Br_3$.

Alanine anhydride. $C_6H_{10}O_2N_2$.

Alcaloïdes. Différences individuelles dans la teneur en alcaloïdes des plantes de coca. A. W. K. de Jong. 16—24.

La teneur en alcaloïdes des feuilles 17—21. Quantité et poid des feuilles produites, 21—24.

Alcool bifluoré. $C_2H_4OFl_2$.

Allocimène. $C_{10}H_{16}$.

Anhydride de l'acide α**-amino-isobutyrique.** $C_8H_{14}O_2N_2$.

3-Anilido-2-4-dinitrophénétol. $C_{14}H_{13}O_5N_3$.

B.

Bakhuis Roozeboom, (Henri Guillaume) Nécrologie par W. Stortenbeker, 359—402.

Bakhuis Roozeboom, (Henri Guillaume) Liste de publications 402—410.

Benzhydrol. $C_{13}H_{12}O$.

Benzophénone. $C_{13}H_{10}O$.

Bromobenzophénone. $C_{13}H_9OBr$.

3-Bromo-5-nitrophénol. $C_6H_4O_3NBr$.

3-Bromo-2-4-5-6. tétranitrophénol. $C_6HO_9N_4Br$.

Bromotoluène. C_7H_7Br.

Bromuration. Études sur la bromuration du toluène (II). A. F. Holleman et J. J. Polak, avec le concours de van der Laan et Euwes, 434—455.

[Introduction. Discussion des résultats de M. M. Bruner et Dluska, réfutation de leurs remarques, 436—437. Influence de la dilution sur le produit de bromuration du toluène dans l'obscurité, 437—440. Influence de la température 440—442. Action des catalyseurs, 442—445. Discussion de l'hypothèse émise par M. Bruner et de celle émise par M. Bancroft. Expériences des auteurs à l'égard de la dernière, 446—452. Résumé, 453—454.]

Bromure de benzyle. C_7H_7Br.

C.

Carbonyldi-imino-diacétamide. Voir: $C_9H_{12}O_9N_2$.

„ **di-iminodiacétate diméthylique.** Voir: $C_9H_{12}O_9N_2$.

„ **di-iminodiacétonitrile.** Voir: $C_9H_{12}O_9N_2$.

Cétones. De l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur les cétones. P. J. Montagne. 327—359.

[Introduction, considérations théoriques, 327—334. Partie expérimentale, manière d'opérer, 334. Résultats obtenus avec la benzophénone, la 4. chlorobenzophénone, la 2. 4. 6 trichlorobenzophénone, la 4. bromobenzophénone, la 2. 4. 6. tribromobenzophénone, la 4. méthylbenzophénone, la 2. 4. 6 triméthylbenzophénone, la 4. phénylbenzophénone, la phényl- α. naphtylcétone. 334—359.]

Chaleur. Sur la chaleur de formation des composés organiques fluorés. Fréd. Swarts, 119—127.

Chlorhydrate de l'acide iminodiacétique. Voir: $C_4H_7O_4N$.

„ **d'iminodiacétate diéthylique.** Voir: $C_4H_7O_4N$.

„ **d'iminodiacétate diéthylique** (hydraté). Voir: $C_4H_7O_4N$.

Chlorhydrate d'iminodiacétate diméthylique. Voir: $C_4H_7O_4N$.

4-Chlorobenzhydrol. $C_{13}H_{11}ClO$.

4-Chlorobenzophénone. $C_{13}H_9OCl$.

Chloroformyl-iminodiacétate diméthylique. $C_7H_{10}O_5NCl$.

3-Chloro-5-nitrophénol. $C_6H_4O_3NCl$.

2-Chloro-3-nitrotoluène. $C_7H_6O_2NCl$. Sur la préparation du —. A. F. Holleman. 455—458.

Chloruration. Sur la chloruration de l'alcool bifluoré. Fréd. Swarts. 128—144.

Chlorure d'aluminium. Sur l'action du chlorure d'aluminium sur le thiophenol, J. J. B. Deuss. 145—148.

Chlorure de difluorchloracétyle. $C_2OCl_2Fl_2$

Chlorure de difluorchloracètyle polymérisé. $C_4O_2Cl_4Fl_4$.

Chlorure de 2-4-6-tribromobenzoyle. Voir: $C_7H_3O_2Br_3$.

Coca. Le dosage des alcaloïdes dans les feuilles de coca. A. W. K de Jong. 419—421.

Composition chimique. Sur la composition chimique de la matière. E. Mulder. 418.

Condensation. La condensation des β-dicétones avec l'urée. T. de Haan. Voir: β-dicétones.

D.

Décane. $C_{10}H_{22}$.

Dérivés dihalogènes du benzène. Sur la condensation des dérivés dihalogénés du benzène avec les chlorures d'acétyle et de benzoyle sous l'influence du chlorure d'aluminium. (Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts). IX^ième communication. J. Böeseken. 10—15.

Diacétylalanine anhydride. $C_{10}H_{14}O_4N_2$

Diacétylglycin anhydride. $C_8H_{10}O_4N_2$.

Dialdéhyde malonique. $C_3H_4O_2$.

3-5-Diamido-2-4-6-trinitrophénol. $C_6H_5O_6N_5$.

3-5-Dianilido-2-4-6-trinitrophénol. $C_{18}H_{13}O_7N_5$.

4-6-Dibromo-2-nitraniline. $C_6H_4O_2N_2Br_2$.

m-Dibromonitrobenzène symétrique. $C_6H_3O_2NBr_2$.

Dibromobenzophénones. $C_{13}H_8OBr_2$.

1-3-Dibromo-4-5-dinitrobenzène. $C_6H_2O_4N_2Br_2$.

4-6-Dibromo-2-nitro-diphénylanine. $C_{12}H_8O_2NBr_2$.

4-6-Dibromo-2-nitrométylaniline. $C_7H_6O_2N_2Br_2$.

4-6-Dibromo-2-nitrophénol. $C_6H_3O_3NBr_2$.

3-5-Dibromophénol. $C_6H_4OBr_2$.

β-Dicétones. La condensation des β-dicétones avec l'urée. T. de Haan. 162—178.

[I. Acétylacétone; 4-6-diméthyl-2-oxypyrimidine, 162—170, 2. 4-diuréinopentane, 170—173, 4. 6-diméthyl-2-oxypyrimidine-urée 173—178. II. Méthylacétylacétone, 178—191. Conclusions, 191.]

1-4 Dicétopipérazine. N. diacétatediéthylique. Voir: $C_8H_{10}O_6N_2$.

1. 4 Dicétopipérazine. N. diactéamide. Voir: $C_8H_{10}O_6N_2$.

Dichlorobenzophénones. $C_{13}H_8OCl_2$.

1-3-Dichloro-4-5-dinitrobenzène. $C_6H_2O_4N_2Cl_2$.

3-5-Dichloro-2-4-6-tribromophénol. $C_6HOCl_2Br_3$.

m-Dichloronitrobenzène symétrique. $C_6H_3O_2NCl_2$.

4-6-Dichloro-2-nitro-méthylaniline. $C_7H_6O_2N_2Cl_2$.

4-6-Dichloro-2-nitrophénol. $C_6H_3O_3NCl_2$.

4-6-Dichloro-2-nitrodiphénylamine. $C_{12}H_8O_2NCl_2$.

3-5-Dichlorophénol. $C_6H_4OCl_2$.

3-5-Dichloro-2-4-6-trinitrophénol. $C_6HO_7N_3Cl_2$.

1-3-Diéthoxy-2-4-6-trinitrobenzène. $C_{10}H_{11}O_8N_3$.

Difluoracétamide. $C_2H_2ONClF_2$.

Difluordichlorméthane. CCl_2F_2.

Dihydrocimène. $C_{10}H_{18}$.

Diméthylacétylacétone. $C_7H_{12}O_2$.

Diméthylamino-dinitrobenzène. $C_8H_{10}O_4N_4$.

4-6-Diméthyl-5-5-dihydroxy-2-oxy(iso)pyrimidine. $C_8H_{12}N_2O$.

Diméthylinosite. La présence de la diméthylinosite inactive dans le latex de Melaboeai de Sumatra. A. W. K. de Jong. 257—259. Voir: $C_8H_{16}O_6$.

Diméthyl-2-6-octanol-6. $C_{10}H_{22}O$.

Diméthyl-2-6-octène-2-ol-6. $C_{10}H_{20}O$.

4-6-Diméthyl-2-oxypyrimidine. $C_6H_8ON_2$.

4-6-Diméthyl-2-oxypyrimidine-urée. $C_7H_{12}O_2N_4$.

Dinitro-alanine anhydride. $C_6H_8O_6N_4$.

4-6-Dinitro-5-amino-1-3-diméthoxybenzène. $C_8H_9O_6N_3$.
Dinitro-α-amino-isobutyranhydride. $C_8H_{12}O_6N_4$.
Dinitroglycinanhydride. $C_4H_4O_6N_4$.
4-6-Dinitro-5-méthylamino-1-3-diméthoxybenzène. $C_9H_{11}O_6N_3$.
4-6-Dinitro-5-méthylnitramino-1-3-diméthoxybenzène. $C_9H_9O_{10}N_5$.
4-6-Dinitro-5 oxy-1-3-diméthoxybenzène. $C_8H_8O_7N_2$.
Dinitrophénétol. $C_8H_8O_5N_2$.
Dinitro-p-phénétidine. $C_8H_9O_5N_3$.
2-4-Dinitro-m-phénétidine $C_8H_9O_5N_3$.
Dinitrotoluène. $C_7H_6O_4N_2$.
Diphénylène disulfone. $C_{12}H_8S_2O_4$.
Disulfure de phénylène. $C_{12}H_8S_2$.
2-4-Diuréinopentane. $C_7H_{12}O_2N_4$.
Diurimidoacétylacétone. Voir: 4 . 6-diméthyl-2-oxypyrimidine-urée.
Dosage. Le-des alcaloïdes dans les feuilles de coca. A. W. K. de Jong. 419—421.

E.

Éthers acétiques. Observations au sujet de la volatilité relative de divers groupes d'éthers acétiques. Louis Henry. 79—96.

[Influence des coëfficients d'„association". 80—81. A. Série d'hydroxylation de l'isopentane, 82—83. — B. Acétates des alcools halosubstitués, 83—87. — C. Nitriles alcools et acétates correspondants, 88. — D. Alcools et mercaptanes correspondants 88—91. — E. Dérivés des glycols et des acides-alcools, 91—94. — F. Alcools et acétates non saturés 94. — G. Alcools et acétates phénylés, 94—96.

Éther diéthylique de la 2-4-dinitrorésorcine. $C_{10}H_{12}O_6N_2$.
Éther diméthylique de la trinitrorésorcine. $C_8H_7O_8N_3$.
Éthers éthyliques des acides dinitrobenzoïques. H. A. Sirks. Points de solidification et poids spécifiques, 223.
Éther méthylique du 3-bromo-5-nitrophénol. $C_7H_6O_3NBr$.
„ **méthylique du 3-chloro-5-nitrophénol.** $C_7H_6O_3Cl$.
„ **méthylique du 4-6-dibromo-2-nitrophénol.** $C_7H_5O_3NBr_2$.
„ **méthylique du 3-5-dibromophénol.** $C_7H_6OBr_2$.
„ **méthylique du 4-6-dichloro-2-nitrophénol.** $C_7H_5O_3NCl_2$.
„ **méthylique du 3-5-dichlorophénol.** $C_7H_6OCl_2$.

Éther méthylique du 5-nitro-m-crésol. $C_8H_9O_3N$.

„ **monoéthylique de la 2-4-dinitrorésorcine.** $C_8H_8O_6N_2$.

„ **monoéthylique du 5-nitrorésorcine.** $C_8H_9O_4N$.

„ **triméthylique de la dinitrophloroglucine.** $C_9H_{10}O_7N_2$.

Éthoxy-méthoxy-dinitrobenzène. $C_9H_{10}O_6N_2$.

Éthoxy-trinitro-méthylnitraminobenzène 1-2-4-6-3. $C_9H_9O_5N_5$.

Études sur la formation simultanée des produits de substitutions isomères du benzène. A. F. Holleman. (Onzième Memoire). Nitration des acides ortho-et isophtaliques J. Huisinga, 260—286.

F.

Fluorbenzène. C_6H_5Fl.

Fluorpseudocumène. $C_9H_{11}Fl$.

G.

Glycérine. Sur la couleur du glycol éthylénique et de la glycérine. W. Spring, 110—118.

Glycinanhydride. $C_4H_6O_2N_2$.

Glycol éthylénique. Sur la couleur du glycol éthylénique et de la glycérine. W. Spring, 110—118.

l-Gulose. Transformation du l-gulose et du l-idose en l-sorbose. W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma. 1—4. Voir: $C_6H_{12}O_6$.

H.

Hexacétate d'inosite. $C_{18}H_{24}O_2$.

Hydantoïno-3-acétamide. Voir: $C_5H_6O_4N_2$.

Hydantoïno-3-acétate d'éthyle. Voir: $C_5H_6O_4N_2$.

Hydantoïno-3-acétate méthylique. Voir: $C_5H_6O_4N_2$.

Hydantoïno-3-acide-acétique. $C_5H_6O_4N_2$.

Hydrogénation. Hydrogénation du linalool au moyen du nickel et de l'hydrogène. Synthèse du tétrahydrolinalool (diméthyl-2-6-octanol-6). C. J. Enklaar. 411—417.

I.

l-Idose. $C_6H_{12}O_6$. Voir: l-Gulose.

Iminodiacétamide. Voir: $C_4H_7O_4N$.

Iminodiacétate méthylique. Voir: $C_4H_7O_4N$.
Iminodiacétate monoéthylique. Voir: $C_4H_7O_4N$.
Iminodiacétimide. Voir: $C_4H_7O_4N$.
Iminodiacéto-nitrile. Voir: $C_4H_7O_4N$.
Iminoéthylène-uréïne-3-acétamide. $C_5H_8O_2N_4$.

L.

Linalool. $C_{10}H_{18}$. Hydrogénation du linalool au moyen du nickel et de l'hydrogène. Synthèse du tétrahydrolinalool (diméthyl-2-6-octanol-6). C. J. Enklaar. 411—417.

M.

Matière. Sur la composition chimique de la matière. E. Mulder. 418.
Méthylacétylacétone. $C_6H_{10}O_2$.
4-Méthylbenzophénone. $C_{14}H_{12}O$.
Méthylhepténone. $C_8H_{14}O$.
Méthoxy dibromotrinitrobenzène. $C_7H_3O_7N_3Br_2$.
Méthoxy-dichlorotrinitobenzène. $C_7H_3O_7N_3Cl_2$.
Méthoxy-éthoxy-trinitrobenzène. $C_9H_9O_8N_3$.
Méthoxy-trinitrotoluène. $C_8H_7O_7N_3$.
Méthylamino-dinitrophénétol 1-2-4-3. $C_9H_{11}O_5N_3$.
4-Méthylbenzhydrol. $C_{14}H_{14}O$.
Méthylglyoxal. $C_3H_4O_2$.
Mononitro-2-amino-isobutyranhydride. $C_8H_{13}O_4N_3$.

N.

Nitramino-acétamide. Voir: $C_2H_4O_4N_2$.
Nitration. La nitration et l'acétylation du glycinanhydride et de ses homologues méthyliques: l'alanine anhydride et l'anhydride α-amino-isobutyrique. A. P. N. Franchimont et H. Friedmann. 192—206.
Nitration des acides ortho-et isophlaliques. J. Huisinga. 260—286.
[Préparation à l'état pur des acides nitro-orthophtaliques, 261—263. Préparation et étude des acides nitro-isophtaliques, 263—275. Tableau des points de fusion et des solubilités des

cinq acides nitrophtaliques et isophtaliques 275--277. Nitration quantitative des acides orthophtaliques et isophtaliques, 277—285. Aperçu des résultats, 286].

Nitration du m-dibromo- et du m-dichloronitrobenzène symétrique. J. J. Blanksma 42—48. Préparation du m-dibromonitrobenzène symétrique, 42—43. Sa nitration fournit le 1-3-dibromo-4-5-dinitrobenzène, 43. Mobilité du groupe nitro 4; action de l'alcali caustique, du méthylate de sodium, de la méthylamine et du sulfure et du bisulfure de sodium, 44—46. Préparation et nitration de m-dichloronitrobenzène et observations analogues aux premières 47-48. Résumé 48.

Nitration du 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène. J. J. Blanksma. 251—258.

5-Nitro-m-crésol. $C_7H_7O_3N$.

Nitrodibromobenzène vicinal. Sur le nitrodibromobenzène vicinal ($NO_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3$) et sur la nitration de l'orthodibromobenzène. A. F. Holleman. (avec le concours de P. C. J. Euwes), 153—161. Préparation du nitro-o-dibrombenzène vicinal, 154—156. Nitration quantitative de l'orthodibromobenzène à 0°, 156—160. Résumé, 161.

5-Nitro-1-3-diméthoxybenzène. $C_8H_9O_4N$. Nitration du 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène. J. J. Blanksma, 251—258.

Nitrorésorcine. $C_6H_5O_4N$.

Nitrotoluidine. $C_7H_8O_2N$.

Nitroxylène. $C_8H_9O_2N$.

O.

Ocimène. $C_{10}H_{16}$.

Orthodibromobenzène. $C_6H_4Br_2$.

Orthofluortoluène. C_7H_7Fl.

Orthonitrotoluène. $C_7H_7O_2N$. Sur une méthode pour doser de petites quantités d'impuretés dans l'orthotoluïdine et dans l'orthonitrotoluène A. F. Holleman, 458—462.

Orthotoluïdine. C_7H_9N. Sur une méthode pour doser de petites quantités d'impuretés dans l'orthotoluïdine et dans l'orthonitrotoluène. A F. Holleman. 458—462.

Ozonide de l'allocimène. C. J. Enklaar. Préparation, propriétés, 424—425. Produits de décomposition obtenus avec de l'eau, 430—431.

Ozonide du dihydro-ocimène. C. J. Enklaar. Préparation, propriétés, 426. Produits de décomposition 431—432.

Ozonide de l'ocimène. C. J. Enklaar. Préparation, 422. Ne semble pas répondre á la formule $C_{10}H_{16}O_9$, 423; propriétés, 423. Produits de décomposition obtenus avec de l'eau, 424, 426—430.

Ozonisation. Voir: **Ocimène.**

P.

Paradibromobenzène. $C_6H_4Br_2$.

Parafluortoluène. C_7H_7Fl.

Pentabromophénol. C_6HOBr_5.

Pentachlorophénol. C_6HOCl_5.

Péroxyde d'acétone. $C_6H_{12}O_4$.

4-Phénylbenzhydrol. $C_{19}H_{16}O$.

4-Phénylbenzophénone. $C_{19}H_{14}O$.

Phéylindoxazène. $C_{13}H_9NO_2$.

Phényl-α-naphtylcarbinol. $C_{17}H_{14}O$.

Phényl-α-naphtylcétone. $C_{17}H_{12}O$.

Phénol. C_6H_6O.

Phénols méta-substitués. Bromuration et nitration de phénols métasubstitués. J. J. Blanksma. 25—41.

[Préparation des phénols métasubstitués, 25—30. Bromuration des phénols métasubstitués 31—34. Nitration des phénols métasubstitués 34—38. Nitration des éthers méthyliques des phénols métasubstitués 39—41. Résumé 40—41.]

R.

Recherches sur les corps, qui jouent un rôle dans la synthèse de l'acide salicylique. J. Moll van Charante, 55—77.

S.

l-Sorbose. $C_6H_{12}O_6$. Voir: **l-Gulose.**

Soufre. Préparation d'une dissolution colloïdale de soufre pur, réactions J. J. Deuss, 150.

Substitution. Sur la substitution successive des atomes de chlore du tétrachlorure de carbone par des groupes aromatiques. (Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts). VIII^{ième} communication. J. Böeseken. 5—9.

Sulfure de phényle. $G_{12}H_{10}S$.

T.

Terpènes. Sur les — aliphatiques et leurs dérivés. C. J. Enklaar, 422—434.

Introduction, 422. Ozonisation de l'ocimène, de l'allo-ocimène et du dihydro-ocimène, 423—432. Détermination de la dispersion des hydrocarbures décrits, 432—433. Conclusions 433—434.

4-6-4'-6'-Tétrabromo-2-2'-dinitrodiphényldisulfure. $C_{12}H_4O_4N_2Br_4S_2$.

4-6-4'-6'-Tétrabromo-2-2'-dinitrodiphénylsulfure. $C_{12}H_4O_4N_2Br_4S$.

2-3-4-6-Tétrabromo-5-nitrophénol. $C_6HO_3NBr_4$.

Tétracétate de diméthylinosite. $C_{16}H_{24}O_{10}$.

Tétrachlorobenzophénones. $C_{13}H_6OCl_4$.

4-6-4 6'-Tétrachloro-2-2-dinitro-diphénylsulfure. $C_{12}H_4O_4N_2Cl_4S$.

4-6-4'6'-Tétrachloro-2-2'-diphényldisulfure. $C_{12}H_4O_4N_2Cl_4S_2$.

Tétrachlorure de carbone. Sur la substitution successive des atomes de chlore du tétrachlorure de carbone par des groupes aromatiques. (Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts) VIII^ième communication J. Böeseken. 5—9.

Tétrahydrolinalool. Voir: Diméthyl-2-6-octanol-6.

Tétranitrométacrésol. $C_7H_4O_9N_4$.

Tétranitrorésorcine. $C_6H_2O_{10}N_4$.

Thianthrène. $C_{12}H_8S_2$.

Thiophénol. Sur l'action du chlorure d'aluminium sur le thiophénol J. J. B. Deuss. 145—148.

Toluène. C_7H_8. Études sur la bromuration du — par A. F. Holleman et J. J. Polak avec le concours de Van der Laan et Euwes. 425-455.

2-4-6-Tribromobenzamide. Voir: $C_7H_3O_2Br_3$.

1-3-5-Tribromobenzène. $C_6H_3Br_3$.

2-4-6-Tribromobenzonitrile. Voir: $C_7H_3O_2Br_3$.

2-4-6-Tribromobenzophénone. $C_{13}H_7OBr_3$.

2-4-6-Tribromo-3-chloro-5-nitrophénol. $C_6HO_3NClBr_3$.

2-4-6-Tribromo-5-nitro-m-crésol. $C_7H_4O_3NBr_3$.

2-4-6-Tribromo-5-nitro-3-éthoxyphénol. $C_8H_6O_4NBr_3$.

2-4-6-Tribromo-5-nitro-3-méthoxyphénol. $C_7H_4O_4NBr_3$

2-4-6-Tribromo-5-nitrorésorcine. $C_6H_2O_4NBr_3$.

2-4-6-Trichlorobenzophénone. $C_{13}H_7OCl_3$.
1-3-5 Triméthylamino 2-4-6-trinitrobénzéne. $C_9H_{12}O_6N_6$.
Triméthylbenzophénone. $C_{16}H_{16}O$.
Trinitro-orcine. $C_7H_5O_8N_3$.
Trinitrophénétol 2-3-4. (Sur le) — et quelques uns de ces dérivés J. J. Blanksma 49—57. Résumé 57.
2-3-4-Trinitrophénétol. $C_8H_7O_7N_3$.
Trinitrophloroglucine. $C_6H_3O_9N_3$.
2-4-6-Trinitro-1-3-5-triméthylnitraminobenzène $C_9H_9O_{12}N_9$.
Trioxyméthylène. $C_3H_6O_3$.

V.

Volatilité. Observations au sujet de la volatilité relative de divers groupes d'éthers acétiques. Louis Henry, 79—96.
Volatilité. Sur la volatilité comparée dans certains groupes de composés carbonés mixtes. Louis Henry. Première Partie. Des composés éthyléniques mixtes, 97—109.

TABLE DES FORMULES DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

On trouve sous la formule d'un acide ses dérivés, obtenus par changement dans le groupe carboxyle, tels que ses sels, l'éther méthylique, l'éther éthylique, le chlorure, l'amide, la méthylamide etc., et de même sous celle d'une aldéhyde sa phénylhydrazone etc.

Groupe C_1.

CCl_4. Tétrachlorure de carbone. Sur la substitution successive des atomes de chlore du tétrachlorure de carbone par des groupes aromatiques. *J. Böeseken* 5—9.

1. II.

CFl_2Cl_2. Difluordichlorméthane. *Fréd. Swarts.* Obtenu par la chloruration de l'alcool bifluoré, propriétés, 139—140. Explication de sa formation d'une chloralide.

Groupe C_2.

2. II.

$C_2H_4O_2$. Acide acétique. *C. J. Enklaar.* Produit de la décomposition de l'ozonide de l'ocimène, 429; ibid du dihydro-ocimène, 432.

Chlorure d'acétyle. Action du chlorure d'acétyle sur les dihalogéno-benzènes sous l'influence du chlorure d'aluminium *J. Böeseken*, 19—14.

$C_2H_6O_2$. Glycol. *W. Spring*. Difficultés à se procurer un glycol non coloré en jaune; les matières étranges ne sont retenus par le noir animal que quand au glycol on a ajouté de l'eau; le glycol est d'un bleu plus foncé que le montrent l'alcool éthylique et l'eau, 112—114.

3. III.

$C_2H_2O_2Fl_2$. Acide difluoracétique. *Fréd Swarts*. Produit accessoire de la chloruration de l'alcool bifluoré, 132. Préparation du difluoracétate de sodium. 142.

$C_2H_4OFl_2$. Alcool bifluoré. Chloruration 128—130. Analyse des preduits formés, et discussion des résultats. Voir $C_2OFl_2Cl_2$, $C_2O_2Fl_4Cl_4$ et CFl_2Cl_2, 130—142; conclusions 142—144.

$C_2H_4O_4N_2$. Acide nitramino-acétique. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Amide, Produits de décomposition du dinitroglycinanhydride par une solution aqueuse de soude caustique et une solution méthylalcoolique d'ammoniaque, 193—194.

$C_2OFl_2Cl_2$. Chlorure de difluorchloracétyle. *Fred. Swarts*. Obtenu par la chloruration de l'alcool bifluoré. Propriétés, 131—132.

2. V.

$C_2H_2ONFl_2Cl$. Difluorchloracétamide. *Fréd. Swarts*. Préparation, propriétés. Comparaison au produit formé par le gaz ammoniac sec du difluoracétyle polymérisé. Indentité des deux substances 135—142.

Groupe C_3.

3. II.

$C_3H_4O_2$. Dialdehyde malonique. *C. J. Enklaar*. Produit de décomposition de l'ozonide de l'ocimène, 427.

Méthylglyoxal. *C. J. Enklaar*. Produit de décomposition de l'ozonide de l'ocimène, 427; ibid de l'allocimène, 430.

$C_3H_4O_4$. Acide pyruvique. *C. J. Enklaar*. Produit de décomposition de l'ozonide de l'ocimène, de l'allocimène, 431.

Acide malonique. *C. J. Enklaar*. Produit de décomposition de l'ozonide de l'ocimène, 429.

C_3H_6O. Acétone. *C. J. Enklaar*. Produit de décomposition de l'ozonide de l'ocimène, 427; ibid de l'ozonide de l'allocimène et du dihydro-ocimène, 433.

$C_3H_6O_3$. Trioxyméthylène. *C. J. Enklaar*. Produit de l'ozonisation de l'ocimène, 424; ibid de l'allocimène, 425.

$C_3H_8O_3$. Glycérine. *W. Spring*. Est d'un bleu plus foncé que l'alcool éthylique et l'eau (voir aussi $C_2H_6O_2$), 117.

Groupe C_4.

4. III.

$C_4H_4O_6N_4$. Dinitroglycinanhydride. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, propriétés, constitution, décomposition, 192—194.

$C_4H_6O_2N_2$. Glycinanhydride. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Action d'un mélange de l'acide azotique réel et d'anhydride acétique, 192—193. Son acétylation, 205.

$C_4H_7O_4N$. Acide iminodiacétique. *W. J. A. Jongkees*. Préparation, propriétés. Sel de Ba. Iminodiacétate monopotassique. Sel d'ammonium, sa décomposition par chauffage à pression réduite produit l'imide de l'acide iminodiacétique, 292—294. Chlorhydrate. Préparation, propriétés 294—295. Éther diméthylique, préparation, propriétés, 300. Son chlorhydrate, préparation, propriétés, 295—296. Éther monoéthylique, préparation, propriétés, 297—298. Son chlorhydrate. Sa facile saponification; sa constitution, 298—299. Chlorhydrate (hydraté) de l'éther diéthylique, préparation, propriétés, constitution 296—297, 299. Monamide, préparation, propriétés, 302—303, son chlorhydrate, 304. Diamide (Iminodiacéta-

mide). Préparation, propriétés, 300—302. Son chlorhydrate 302. Combinaison avec de l'ammoniaque, préparation, propriétés 304—305. Iminodiacétimide. Préparation, propriétés, 305—306. Nitrile (Iminodiacétonitrile). Préparation, propriétés, 292.

$C_4H_9O_2N$. Acide α-amino-isobutyrique. α-Amino-isobutyrate méthylique. *A. P. N Franchimont H. Friedmann*. Préparation, propriétés, 199. Chlorhydrate de l'α-amino-isobutyrate méthylique, 198.

$C_4O_2Fl_4Cl_4$. Chlorure de difluorchloracétyle polymérisé. *Fréd. Swarts*. Obtenu par le chloruration de de l'alcool bifluoré, 132. Propriétés, poids moléculaire, dissociation, 133—136; est scindé par éthérification et par l'ammoniac gazeux.

Groupe C_5.

5. II.

$C_5H_6O_3$. Acide lévulique. *C. J. Enklaar*. Produit principal de la décomposition de l'ozonide du dihydrocimène, 432.

$C_5H_8O_2$. Acétylacétone. *T. de Haan*. Condensation avec une et avec deux molécules d'urée, 162.

$C_5H_8O_4N_2$. Hydantoïno-3-acide acétique. *J. W. A. Jongkees*. Préparation, propriétés, 325. Éther méthylique. Préparation, propriétés, 325. Éther éthylique. Préparation, propriétés, 324. Amide. Préparation, propriétés, 326.

$C_5H_8O_2N_4$. Iminoéthylène-uréine-3-acétamide. *W. J. A. Jongkees*. Préparation, propriétés, 322—323. Chlorhydrate, 323. Une solution de baryte en excès en forme l'iminodiacétate de baryum, 323.

Groupe C_6.

6. II.

$C_6H_3Br_3$. 1-3-5. Tribromobenzène. *P. J. Montagne*, Préparation, 342. Produit accessoire de la

préparation du tribromobenzonitrile selon *M. Sudborough*, 347.

$C_6H_4Cl_2$. Orthodichlorobenzène. *J. Böeseken*. Préparation, 7. Action du tétrachlorure de carbone, 8—9. Action du chlorure d'acétyle, 12 et 14.

Metadichlorobenzène. *J. Böeseken*. Préparation, 8. Action du tètrachlorure de carbone, 8—9. Action du chlorure d'acétyle, 12 et 14.

Paradichlorobenzène. *J. Böeseken*. Préparation 8. Action du tétrachlorure de carbone, 8—9. N'entre pas en réaction avec le chlorure d'acétyle ou de benzoyle, 12, 15.

$C_6H_4Br_2$. Orthobromobenzène. *J. Böeseken*. Préparation, 13. Il ne réagit pas avec le chlorure d'acétyle et l'$AlCl_3$. Fournit de la dichlorobenzophénone 3. 4. avec le chlorure de benzoyle, 15. *A. F. Holleman*. Préparation, propriétés. Comparaison avec le o. dibromobenzène de *M. Sluiter*, 159. Nitration, formation simultanée du dibromonitrobenzène 1 . 2 . 3 et de l'isomère 1 . 2 . 4, 157—159.

Métadibromobenzène. *J. Böeseken*. Préparation, 13. N'entre pas en réaction avec le chlorure d'acétyle et l'$AlCl_3$, 12; fournit de la dibromobenzophénone 2 . 4 avec le chlorure de benzoyle, 15.

Paradibromobenzène. *J. Böeseken*. Préparation, 14. N'entre pas en réaction avec le chlorure d'acétyle ou le chlorure de benzoyle sous l'influence de $AlCl_3$ 12, 15. *P. J. Montagne*. Produit accessoire de la réaction du chlorure de benzoyle sur le bromobenzène en présence de $AlCl_3$, 336, 338.

C_6H_5Fl. Fluorobenzène. *Fréd. Swarts*. Préparation, 119. Chaleur de combustion s. pr. c. 121. Chaleur de formation 121.

C_6H_6O. Phénol. Phénate de sodium C_6H_5ONa. *J. Moll van Charante*. Préparation, chauffage avec de carbonate de phényle 66 —67.

C_6H_6S. Thiophénol. *J. J. B. Deuss*. Action du chlorure d'aluminium sur le thiophénol; formation du sulfure de phényle et du thianthrène, 145—148.

$C_6H_{10}O_2$. Méthylacétylacétone *T. de Haan*. Préparation, 178. Condensation avec de l'urée. 178—191.

$C_6H_{12}O_4$. Peroxyde d'acétone. *C. J. Enklaar*. Produit de l'ozonisation de l'ociméne, 424; ibid de l'allociméne, 425.

$C_6H_{12}O_6$. Gulose(l-). *W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma*. Préparation, 2, 3. Transformation partielle en l-sorbose par l'action de l'hydrate de baryte, 3—4.

Idose(l-). *W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma*. Préparation, 2, 3. Transformation partielle en l-sorbose par l'action de l'hydrate de baryte, 3—4.

Sorbose(l-). *W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma*. Produit par la transformation partielle de l-gulose et de l-idose sous l'influence de l'hydrate de baryte, 3—4. Propriétés observées, 4.

$C_6H_{12}O_7$. Acide gulonique. *W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma*. Préparation et séparation de l'acide idonique, 2. Réduction pour fournir le l-gulose, 3.

Acide idonique. *W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma*. Préparation 2, Réduction pour fournir le l-idose, 3.

$C_6O_2Cl_4$. Tétrachloroquinone. *J. J. Blanksma*. Produit de la chloruration du 3-5-dichlorophénol par de l'eau chlorée, qui contient des oxydes de chlore 34.

6. III.

C_6HOCl_5. Pentachlorophénol. *J. J. Blanksma*. Produit de la chloruration du 3-5-dichlorophénol, p d. f. 32.

C_6HOBr_5. Pentabromophénol. *J. J. Blanksma*. Produit de la bromuration du 3-5-dibromophénol, p. d. f. 32.

$C_6H_2O_{10}N_4$. Tétranitrorésorcine. *J. J. Blanksma*. Produit de nitration du 5-résorcine; propriétés 35 et 37.

$C_6H_3O_9N_3$. Trinitrophloroglucine. *J. J. Blanksma* Préparations, 35, 36.

$C_6H_4OCl_2$. 3-5-Dichlorophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f., 29, 30. Bromuration, 31. Nitration, 36.

$C_6H_3OBr_2$. 3-5-Dibromophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation p. d. f., 30. Bromuration, 32. Nitration, 37.

$C_6H_5O_4N$. 5-Nitrorésorcine. *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f., 27. Bromuration, 31. Nitration, 35.

$C_6H_5O_6N_5$. 3-5-Diamido-2-4-6-trinitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f. 36.

$C_6H_7ON_3$. Acétyliminoacétonitrile. *W. J. A. Jongkees*. Préparation, propriétés, 310—311.

$C_6H_8ON_2$. 4-6-Diméthyl-2-oxypyrimidine. *T. de Haan*. Préparation, 162—163 et 166. La diméthyloxypyrimidine peut-être obtenue en deux modifications, l'une encolore, l'autre jaune, qui ont la même composition centisimale et le même p. m., 166, 167. Préparation et propriétés de $C_6H_7ON_2K$, aq., 167, de $C_6H_7N_2Ag$. aq., 168, de $C_6H_8N_2O \cdot HNO_3$, 169. *F. M. Jaeger*. Étude cristallographique et optique des deux modifications de la diméthyloxypyrimidine, 164—165. Étude cristallographique du nitrate, 169.

$C_6H_4O_6N_4$. Dinitro-alanineanhydride. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, propriétés, 196. Essais infructueux pour le dédoubler, afin d'en prouver la structure 196.

$C_6H_9O_6N$. Acide carboxyméthyl-iminodiacétique. *W. J. A. Jongkees*. Préparation, propriétés, 315—316. Sels de Cu et de Ba, 316. Éther diméthylique. Préparation, propriétés, 314. Diamide. Préparation, propriétés, 315. Dinitrile. Préparation, propriétés, 313.

$C_6H_{10}O_2N_2$. Alanineanhydride. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 195. Action d'un mélange de l'acide azotique réel et d'anhydride acétique, 195—197. Son acétylation, 205.

6. IV.

$C_6HOCl_2Br_3$. 3-5-Dichloro-2-4-6-tribromophénol. *J. J. Blanksma*. Produit de la bromuration du 3-5-dichlorophénol, p. d. f. 32.

$C_6HO_3NBr_4$. 2-3-4-6-Tétrabromo-5-nitrophénol. *J J. Blanksma*. Produit de la bromuration du 3-bromo-5-nitrophénol, p. d. f. 31.

$C_6HO_7N_3Cl_2$. 3-5-Dichloro-2-4-6-trinitrophénol. *J. J. Blanksma* Produit de nitration du 3-5-dichlorophénol, propriétés, 36, 37.

$C_6HO_7N_3Br_2$. 3-5-Dibromo-2-4-6-trinitrophénol. *J. J. Blanksma* Produit de nitration du 3-5-dibromophénol, propriétés 36, 37.

$C_6HO_9N_4Cl$. 3-Chloro-2-4-5-6-tétranitrophénol. *J. J. Blanksma*. Produit de nitration du 3-chloro-5-nitrophénol, propriétés 36, 37.

$C_6HO_9N_4Br$. 3-Bromo-2-4-5-6-tétranitrophénol. *J. J. Blanksma*. Produit de nitration du 3-bromo-5-nitrophénol, propriétés 36, 37.

$C_6H_2O_4NBr_3$. 2-4-6-Tribromo-5-nitrorésorcine. *J. J. Blanksma*. Produit de la bromuration du 5-nitrorésorcine, p. d. f. 31.

$C_6H_2O_4N_2Cl_2$. 1-3-Dichloro-4-5-dinitrobenzène. *J. J. Blanksma*. Obtenu par la nitration du m-dichloronitrobenzène symétrique, propriétés 46, 47.

$C_6H_2O_4N_2Br_2$. 1-3-Dibromo-3-5-dinitrobenzène. *J. J. Blanksma*. Produit de la nitration du m-dibromonitrobenzène symétrique, propriétés, constitution 43.

$C_6H_3O_2NCl_2$. m-Dichloronitrobenzène symétrique. *J. J. Blanksma*. Préparation, nitration 46.

$C_6H_3O_2NBr_2$. m-Dibromodinitrobenzène symétrique. *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f., nitration 43.

$C_6H_4O_3NCl_2$. 4-6-Dichloro-2-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 47.

$C_6H_3O_3NBr_2$. 4-6-Dibromo-2-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 44.

$C_6H_5O_2NBr_2$. Nitro-o-dibromobenzène vicinal. *A. F. Holleman*. Préparation, propriétés 154—156. Courbe de fusion des mélanges des nitro-o-dibromobenzènes vicinal et asymétrique, 156.

Nitro-o-dibromobenzène asymétrique. *A. F. Holleman*. Préparation, propriétés, voir Nitro-o-dibromobenzène vicinal.

$C_6H_4O_2N_2Br_2$. 4-6-Dibromo-2-nitraniline. *J. J. Blanksma*. Obtenu du 1-3-dibromo-3-5-nitrobenzène sous l'influence de l'ammoniaque alcoolique, 43.

$C_6H_4O_3NCl$. 3-Chloro-5-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f. 28. Bromuration, 32. Nitration, 36.

$C_6H_4O_3NBr$. 3-Bromo-5-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f., 29. Bromuration, 31. Nitration, 36.

$C_6H_9O_5N$. Acide acétyliminodiacétique. *W. J. A. Jongkees*, 312. Sels de Ba et de Cu, 312. Ether diméthylique, préparation, propriétés, 311—312. Acétyliminodiacétamide, préparation, propriétés, 312—313. Acétyliminodiacétonitrile, préparation, propriétés, 310—311.

6. V.

$C_6HO_3NClBr_3$. 2-4-6-Tribromo-3-chloro-5-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Produit de la bromuration du 3-chloro-5-nitrophénol, p. d. f. 31.

Groupe C_7.

7. II.

$C_7H_6O_2$. Acide benzoïque. *J. Böeseken*. Chlorure de benzoyle. Action du chlorure de benzoyle sur les dihalogénobenzènes sous l'influence du chlorure d'aluminium, 15.

$C_7H_6O_3$. Acide phénylcarbonique. Phénylcarbonate de sodium. *J. Moll van Charante*. Préparation 67, Action de l'acétone 68—72. Chauffage 74—77.

$C_7H_7O_3$. Acide salicylique. *J. Moll van Charante*. Recherches sur les corps qui jouent un rôle dans la synthése de l'acide-, 58—77. Salicylate de sodium. Soiubilité dans l'acétone, 72. Poids moléculaire anormal (dans l'acétone). Réaction avec l'iodure de méthyl, avec le phénate de sodium, 73. Salicylate de sodium basique, préparation, 73, 74.

C_7H_7Br. Bromotoluène. *A. F. Holleman* et *J. J. Polak*, avec le concours de *Van der Laan* et *Euwes*. Influence de la dilution sur le rapport: bromotoluènes, bromure de benzyle. Influence de la température sur ce rapport. L'action de divers cata-

lyseurs; ils sont incapables de convertir le bromure de benzyle en bromotoluènes. Interprétation de l'hypothèse de *M. M. Bruner* et *Dluska*, comme celle de *M. Bancroft*. Influence de l'acide bromhydrique, 433—454.

C_7H_7Br. Bromure de benzyle. *A. F. Holleman* et *J. J. Polak*, 433—454 Voir: Bromotoluène.

C_7H_7Fl. o. Fluorotoluène. *Fréd. Swarts*. Préparation 120. Chaleur de combustion s. pr. c. 122. Chaleur de formation, 122.

p. Fluortoluène. *Fréd. Swarts*. Préparation 120. Chaleur de combustion s. pr. c. 121. Chaleur de formation, 121.

C_7H_9N. Orthotoluïdine. *A. F. Holleman*. Dosage de petites quantités d'impuretés 458—460.

$C_7H_{12}O_2$. Diméthylacétylacétone. *T. de Haan*. Préparation, propriétés, 188. Condensation avec de l'urée, 188, 189.

7. III.

$C_7H_3O_2Br_3$. Acide 2-4-6-tribromobenzoïque. *P. J. Montagne*. Préparation, 351. Chlorure. Préparation, 351. *F. M. Jaeger*. Examen cristallographique, 352—353. Amide. *P. J. Montagne*. Préparation, 349. *F. M. Jaeger* Examen cristallographique, 350—351. Nitrile. *P. J. Montagne*. Préparation, 346. *F. M. Jaeger*. Examen cristallographique, 347—349.

$C_7H_4O_2Cl_2$. Acide 1-3-4-dichlorobenzoïque. *J. Böeseken*. Obtenu de 1-2-$Cl_2C_6H_4CCl_3$, 8—9; de l'o.dichlorobenzène avec le chlorure d'acétyle, 12.

Acide 1-2-4-dichlorobenzoïque. *J. Böeseken*. Obtenu de 1-3-$Cl_2C_6H_4CCl_3$, 8—9; du m.chlorobenzène avec le chlorure d'acétyle, 12.

Acide 1-2-5-dichlorobenzoïque. *J. Böeseken*. Obtenu de 1-4-$Cl_2C_6H_4CCl_3$, 8—9.

$C_7H_4O_2Br_2$. Acide 1-2-5-dibromobenzoïque. *J. Böeseken*. Obtenu de 1-4-$Br_2C_6H_4CCl_3$, 8—9.

$C_7H_4O_6N_2$. Acide dinitrobenzoïque-2-3. *H. A. Sirks* Préparation, propriétés 221—222. Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'eau à 25° et à 40°, et dans l'alcool. Constantes de dissociation 224—237. Vitesse d'éthérification, 237—247. Éther éthylique, p. de solidification, poids spéc. 223.

Acide dinitrobenzoïque-2-4. *H. A. Sirks.* Préparation, propriétés 215—217. Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'eau à 25° et à 40° et dans l'alcool. Constantes de dissociation 224—237. Vitesse d'éthérification 237—247. Éther éthylique, point de solidification, poids spéc. 223.

Acide dinitrobenzoïque-2-5. *H. A. Sirks.* Préparation, propriétés, 222. Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'eau à 25° et à 40° et dans l'alcool. Constantes de dissociation 224—237. Vitesse d'éthérification, 237—247. Éther éthylique, p. de solidification, poids spéc., 223.

Acide dinitrobenzoïque-2-6. *H. A. Sirks.* Préparation (appareil d'extraction de Eykman), propriétés 217—222. Détermination de la conductibilité dans l'eau à 25° et à 40° et dans l'alcool. Constantes de dissociation, 224—237. Vitesse d'éthérification 237—247. Éther éthylique, point de solidification, poids spéc., 223.

Acide dinitrobenzoïque-3-4. *H. A. Sirks* Préparation, propriétés, 221. Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'eau à 25° et à 40°, et dans l'alcool. Constantes de dissociation 224—237. Vitesse d'éthérification, 237—247. Éther éthylique, p. de solidification, poids spéc., 223.

Acide dinitrobenzoïque-3-5. *H. A. Sirks.* Préparation modifiée, 215. Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'eau à 25° et à 40° et dans l'alcool. Constantes de dissociation 224—237. Vitesse d'éthérification 237—247. Éther éthylique, point de solidification, poids spéc., 223.

$C_7H_5O_9N_3$. Tétranitrométacrésol. *J. J. Blanksma*. Produit de nitration du 5-nitro-métacrésol; propriétés 34 et 37.

$C_7H_5O_2Fl$. Acide o.fluorbenzoïque. *Fréd. Swarts.* Préparation, 120. Chaleur de combustion s. pr. c., 123, Chaleur de formation, 123.

Acide m.fluorbenzoïque. *Fréd. Swarts.* Préparation, 120. Chaleur de combustion s. pr. c., 123. Chaleur de formation 123.

Acide p.fluorbenzoïque. *Fréd. Swarts.* Préparation 120. Chaleur de combustion s. pr. c., 124 Chaleur de formation, 124.

$C_7H_5O_8N_3$. Trinitro-orcine *J. J. Blanksma.* Préparation, p. d. f., 35.

$C_7H_6OCl_2$. Éther méthylique du 3-5.dichlorophénol. *J. J. Blanksma.* Préparation p. d. f., 30.

$C_7H_6OBr_2$. Éther méthylique du 3-5-dibromophénol. *J. J. Blanksma.* Préparation, p. d. f., 30.

$C_7H_6O_4N_2$. Dinitrotoluène-2-3. *H. A. Sirks.* Préparation propriétés, 211—212.

Dinitrotoluène-2-5. *H. A. Sirks.* Préparation, propriétés, 211—213.

Dinitrotoluène-3-4. *H. A. Sirks.* Préparation, propriétés, 208—211.

Dinitrotoluène-3-5. *H. A. Sirks.* Préparation, propriétés, 213—215.

$C_7H_7O_2N$. Orthonitrotoluène. *A. F. Holleman.* Dosage de petites quantités d'impuretés, 461—462.

$C_7H_7O_3N$. 5-Nitro-m-crésol. *J. J. Blanksma.* Préparation, p: d. f. 25—26. Bromuration, 31. Nitration, 34—35.

$C_7H_8O_2N$. 1-Méthyl 2-amino-3 nitrobenzène. Nitrotoluïdine 1-2-3. *A. F. Holleman.* Préparation, transformation en 2-chloro-3-nitrotoluène, 456.

$C_7H_{10}N_2O$. 4-5-6-Triméthyl-2-oxypyrimidine. *T. de Haan.* Son nitrate est formé par l'action de l'acide nitrique réel sur le di 4-5-6-triméthyl-2-oxypyrimidine-urée, 182—183. Dérivé potassique, 183. Préparation la par sublimation dans le vide de $C_{15}H_{24}N_6O_3$, 183. Propriétés, 183. Elle forme un sulfate $C_7H_{10}N_2O \cdot H_2SO_4 \cdot aq.$ 184. Action de l'acide nitrique réel et dilué, 184. Raisonnement à l'appui de la formule de structure donnée, 185—188.

$C_7H_{12}O_2N_4$. 2-4-Diuréinopentane. *T. de Haan*. Préparation, propriétés, p. m., structure 170—171, 173. Réaction avec de l'acide nitrique réel; préparation de $C_7H_{12}O_2N_4 . 2\,HNO_3$, 172, se décompose par l'action de l'acide nitrique dilué bouillant et fournit le nitrate de diméthyloxypyrimidine et du CO_2 et N_2O.

4-6-Diméthyl-2-oxypyrimidine-urée. *T. de Haan*. Préparation, 170. Propriétés, 174. Action de l'acide nitrique réel, 174—175. Il se forme du CO_2 et N_2O en volumes égaux et du nitrate de diméthyloxypyrimidine. Discussion du résultat, qui est inexplicable par la structure acceptée par *M. Evans*. Modification incolore et modification jaune, 177—178.

7. IV.

$C_7H_3O_7N_3Cl_2$. Méthoxydichlorotrinitrobenzène 1-3-5-4-2-6. *J. J. Blanksma*. Produit de nitration du méthoxydichlorobenzène 1-3-5, 39.

$C_7H_3O_7N_3Br_2$. Méthoxydibromotrinitrobenzène 1-3-5-2-4-6. *J. J. Blanksma*. Produit de nitration du méthoxy dibromobenzène 1-3-5.

$C_7H_4O_3NBr_3$. 2-4-6-Tribromo-5-nitro-m-crésol. *J. J. Blanksma*. Produit de la bromuration du 5-nitro-m-crésol, p. d. f., 31.

$C_7H_4O_4NBr_3$. 2-4-6-Tribromo-5-nitro-3-méthoxyphénol. *J. J. Blanksma*. Produit de la bromuration du méthoxynitrophénol 3-5-1, p. d. f., 31.

$C_7H_5O_3NCl_2$. Éther méthylique du 4-6-dichloro-2-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétes, 47.

$C_7H_5O_3NBr_2$. Éther méthylique du 4-6-dibromo-2-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, 44.

$C_7H_6O_2NCl$. 2-Chloro-3-nitrotoluène. *A. F. Holleman*. Préparation, propriétés, 455-457.

$C_7H_6O_2N_2Cl_2$. 4-6-Dichloro-2-nitro-méthylaniline. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 47.

$C_7H_6O_2N_2Br_2$. 4-6-Dibromo-2-nitrométhylaniline. *J. J. Blanksma*. Préparation, 44.

$C_7H_6O_3NCl$. Ether méthylique du 3-chloro-5-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f., 28.

$C_7H_6O_3NBr$. Éther méthylique du 3-bromo-5-nitrophénol. *J. J. Blanksma* Préparation, p. d f., 29.

$C_7H_{10}O_5NCl$. Chloroformyl-iminodiacétate diméthylique. *W. J. A. Jongkees*. Préparation, propriétés. Est transformé par une solution alcoolique d'ammoniaque en hydantoïno-3-acétamide, 320—322, 326.

Groupe C_8.

8. II.

$C_8H_6O_4$. Acide phtalique. *J. Huisinga*. Nitration, 261—263. Nitration quantitative, 277—281

Acide isophtalique. *J. Huisinga*. Préparation, 264. Nitration, 265—267. Nitration quantitative 281—285.

$C_8H_6S_2$. Disulfure de phényle. *J. J. B. Deuss*. Obtenu par l'action du chlorure d'aluminium sur le thiophénol; caractérisation. 146—147.

$C_8H_{14}O$. Méthyl-2-heptène 2-one-6. (Méthylheptènone) *C. J. Enklaar*. Fournit avec C_2H_5MgI le diméthyl-2-6-octène 2-ol-6, 415.

$C_8H_{16}O_6$. Diméthylinosite. *J. W. K. de Jong*. Sa séparation du latex de Melaboeai de Sumatra. Propriétés Détermination des groupements CH_3; fournit de l'inosite inactive. Comparaison de cette diméthylinosite à la diméthylinosite inactive de Girard, la dambonite, avec laquelle elle semble identique, 257—259.

8. III.

$C_8H_9O_6N$. Acide nitro-orthophtalique α. *J. Huisinga*. Préparation, propriétés 261—262; p. d. f., solubilité dans l'eau de 25°, 276.

Acide nitro-orthophtalique β. *J. Huisinga*. Préparation, propriétés. 262—263; p. d. f., solubilité dans l'eau de 25°, 276.

Acdide nitro-isophtalipue vicinal *J. Huisinga*. Préparation par l'oxydation du nitroxylène

vicinal, propriétés, 273; p. d. f., solubilité dans l'eau de 25°, 276.

$C_8H_5O_6N$. Acide nitro-isophtalique asymétrique. *J. Huisinga*. Préparation par l'oxydation du 1-3 diméthyl-4-nitrobenzène, propriétés, 268—269; p. d. f., solubilité dans l'eau de 25°, 276.

Acide nitro-isophtalique symétrique. *J. Huisinga*. Préparation, propriétés, 265. Cristallise de l'eau avec une molécule d'eau, 266; p. d. f., solubilité dans l'eau de 25°, 276.

$C_8H_7O_7N_3$. Méthoxytrinitrotuluène *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f. 39.

$C_8H_7O_7N_3$. 2-3-4. Trinitrophénétol. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, preuve de sa constitution 51—52.

$C_8H_7O_8N_3$. Éther diméthylique de la trinitrorésorcine. *J. J. Blanksma*. 4-5-6 Trinitro-1-3-diméthoxybenzène. Produit de nitration du 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène 39, 251—252. Propriétés, 39, 352. Constitution, 352—353. Le groupe NO_2 en 5 réagit facilement avec le l'ammoniaque, la méthylamine et l'aniline et le méthylate de sodium, 253—254.

$C_8H_8O_5N_2$. Dinitrophénétol, *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 51.

$C_8H_8O_6N_2$. 4-5-Dinitro-1-3-diméthoxybenzène. *J. J Blanksma*. Préparation, propriétés. Nitration. Constitution, 254—255.

Éther monoéthylique de la 2-4-dinitrorésorcine. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 56.

$C_8H_8O_7N_2$. 4-6-Dinitro-5-oxy-1-3-diméthoxybenzène. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, Nitration, 254.

$C_8H_9O_2N$. 1-3 Diméthyl-4-nitrobenzène (nitroxylène 1.3.4). *J. Huisinga*. Préparation, 267—268.

1-3 Diméthyl-2-nitrobenzène (nitroxylène vicinal). *J. Huisinga* Préparation, en modifiant la méthode de *M. Grevinck*, 269—273, propriétés, 273.

$C_8H_9O_3N$. Éther méthylique du 5-nitro-m-crésol.

J. J. Blanksma. Préparation, p. d. f., 26. Bromuration, 31.

$C_8H_9O_4N$. 5-Nitro-1-3-diméthoxybenzène. *J. J. Blanksma.* Nitration, 251 et 254.

Éther monoéthylique de la 5-nitrorésorcine. *J. J. Blanksma.* Préparation, p. d. f., 27—28.

$C_8H_9O_5N_3$. Dinitro-p-phénétidine. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétés, 49—50.

2-4-Dinitro-m-phénétidine. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétés, 52.

$C_8H_9O_6N_3$. 4-6-Dinitro-5-amino-1-3-diméthoxybenzène. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétes, 252. Constitution 252—253.

$C_8H_{10}O_4N_4$. Di-méthylamino-dinitrobenzène. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétés, 54.

$C_8H_9O_3N$. Éther méthylique du 5-nitro-m-crésol. *J J Blanksma.* Préparation, p. d. f. 26.

$C_8H_{10}O_4N_2$. Diacétylglycinanhydride. *A. F. N. Franchimont* et *H. Friedmann.* Préparation, propriétés, 205.

$C_8H_{10}O_6N_2$. Acide 1-4-dicétopipérazine. N. diacétique. *W. J. A. Jongkees.* Préparation, propriétés. Stabilité remarquable, 307—309. Diamide, préparation, propriétés, 306—307. Étherdiéthylique, préparation, propriétés, p. m. 309—310.

$C_8H_{12}ON_2$. 4-6-Diméthyl-5-5-dihydroxy-2-oxy(iso)pyrimidine. *T. de Haan.* Formule probable du corps qui se forme par l'action de l'acide nitrique sur le diuréinodiméthylpentane et le diuréinométhylpentane, 190.

$C_8H_{12}O_4N_4$. 1-4. Dicétopipérazine. N. diacétamide. *J. W. A. Jongkees.* Préparation, propriétés, 306—307.

$C_8H_{12}O_8N_4$. Dinitro-α-amino-isobutyranhydride. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann.* Préparation, propriétés, 203.

$C_8H_{12}O_4N_2$. Mononitro-α-amino-isobutyranhydride. *A. P. N Franchimont* et *H. Friedmann.* Préparation, propriétés, 202—203.

$C_8H_{13}O_5N$. Acétyliminodiacétate diméthylique. *W. J. A. Jongkees.* Préparation, propriétés, 311—312.

$C_8H_{14}O_2N_2$. Anhydride de l'acide-α-amino-isobutyrique. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedman*. Préparation, propriétés, 197—200. Son nitration; elle est plus difficile que celle du glycin- et du alaninanhydride, 202. L'acétylation ne réussit pas, 206.

$C_8H_{14}O_2N_4$. 2-4-Diuréino-3méthylpentane. *T. de Haan*. Préparation, propriétés 178—179. Action de l'acide nitrique réel.

8. IV.

$C_8H_6O_4NBr_3$. 2-4-6-Tribromo-5-nitro-3-éthoxyphénol. *J. J. Blanksma*. Produit de la bromuration du éthoxynitrophénol 3-5-1, p. d. f., 31.

Groupe C_9.

9. I.

C_9H_{12}. Pseudocumène. *Fréd. Swarts*. Chaleur de combustion s. pr. c. 127. Chaleur de formation, 127.

9. II.

$C_9H_{11}Fl$. Fluorpseudocumène. *Fréd. Swarts*. Chaleur de combustion s. pr. c., 122. Chaleur de formation, 122. Chaleur de formation de fluorpseudocumène solide, 127.

9. III.

$C_9H_8ON_2$. Carbonyldi-iminodiacétonitrile. *W. J. A. Jongkees*. Préparation; propriétés, 319. Son hydrolyse par l'acide clorhydrique ou par les alcalis ne laisse pas intact le groupe CO.

$C_9H_9O_5N_5$. 1-Éthoxy-2-4-6-trinitro-3-méthylnitraminobenzène. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 53.

$C_9H_9O_8N_3$. 1-Méthoxy-5-éthoxy-2-4-6 trinitrobenzène. *J. J. Blanksma*. Préparation, propiétés, constitution, 55—56.

$C_9H_9O_{10}N_5$. 4-6-Dinitro-5-méthyl-nitramino-1-3-diméthyloxybenzène. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 253.

$C_9H_5O_{12}N_9$. 2-4-6-Trinitro-1-3-5-triméthylnitramino-benzène. *J. J. Blanksma.* Préparation. propriétés 40.

$C_9H_{10}O_6N_2$. 1-Méthoxy-5-éthoxy-2-6-dinitrobenzène. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétés, 55.

$C_9H_{10}O_7N_2$. 4-6.Dinitro-1-3-5-triméthoxybenzène, Éther triméthylique de la dinitrophloroglucine. *J. J. Blanksma*, Préparation, propriétés, 254.

$C_9H_{11}O_5N_3$. Méthylamino-dinitrophénétol 1-2-4-3. *J. J. Blanksma.* Préparation, p. d. f. (anormale) 53.

$C_9H_{11}O_6N_3$. 4-6-Dinitro-5-méthylamino-1-3-diméthoxybenzène. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétés, 253.

$C_9H_{12}O_6N_6$. 1-3-5 Triméthylamino-2-4-6-trinitrobenzéne. *J. J Blanksma.* Préparation. propriétés, 40.

$C_9H_{12}O_6N_6$. 1-3-5 Triméthylamino-2-4-6-trinitrobenzène. *J J. Blanksma.* Préparation, propriétés, 40.

$C_9H_{16}N_4O_2$. Diuréinodiméthylpentane. *F. de Haan.* Préparation, propriétés 189. Action de l'acide nitrique réel, 189.

Groupe C_{10}.

10. I.

$C_{10}H_{16}$. Ocimène. *C. J. Enklaar.* Ozonisation, 423. Dispersion, 432.

Allo-ocimène. *C J. Enklaar.* Ozonisation, 424—425. Dispersion, 432.

$C_{10}D_{18}$. Dihydro-ocimène. *C. J. Enklaar.* Ozonisation 426. Dispersion 432.

$C_{10}H_{22}$. Décane. *C. J. Enklaar.* Produit de "hydrogénation du linalool, 412—413. Le mème décane est obtenu par l'hydrogénation du diméthyl-2-6-octène-2-ol-6. Propriétés, 416.

10. II.

$C_{10}H_{18}O$. Linalool. *C. J. Enklaar.* Hydrogénation au moyen du nickel et de l'hydrogène 411—412; le tétrahydrolinalool obtenu est identique au diméthyl-2-6-octanol-6. La place du groupe OH dans la molécule du linalool est ainsi fixée, conformément à la formule de *Tiemann* et *Semmler.*

$C_{10}H_{20}O$. Diméthyl-2-6-octéne-2-ol-6. *C. J. Enkluar* Préparation en faisant agir sur la méthyl-2-heptène-2-one-6 le C_2H_3MgI, propriétés, 415.

$C_{10}H_{22}O$. Diméthyl-2-6-octanol-6 (Tétrahydrolinalool). *C. J. Enklaar*. 411—417. Préparation par hydrogénisation du linalool au moyen du nickel et de l'hydrogène. Détails de l'appareil 411—412. Ils se forment deux produits, un décane et un alcool $C_{10}H_{22}O$; propriétés du dernier, 413. Discussion de sa formule de stracture, dépendant de celle, qu'on désigne au linalool, formules de *Tiemann-Semmler* et de *Barbier*; 413—414. Par hydrogénation du diméthyl-2-6 octène 2 . ol 6 (voir $C_{10}H_{20}O$) outre du décane un diméthyl-2-6-octanol-6 est obtenu, 416. Comparaison des propriétés de ce corps à celles du linalool; ils sont identiques, 417.

10. III.

$C_{10}H_{11}O_8N_3$. 1-3-Diéthoxy-2-4-6-trinitrobenzène. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 55.

$C_{10}H_{12}O_6N_2$. 1-3-Diéthoxy-2-4-dinitrobenzène. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, constitution, 54—55.

$C_{10}H_{14}O_4N_2$. Diacétylalanine-anhydride. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, propriétés, 205.

Groupe C_{12}.

12. II.

$C_{12}H_{10}S$. Sulfure de phényle. Obtenu par l'action du chlorure d'aluminium sur le thiophénol, caractérisation. *J. J. B. Deuss*, 146.

12. III.

$C_{12}H_8O_4S_2$. Disulfone de phénylène. *J. J. B. Deuss*. Préparation, 147.

12. IV.

$C_{12}H_9O_2NBr_2$. 4-6-Dibromo-2-nitro-diphénylamine. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 45.

$C_{12}H_9O_2N_2Cl_2$. 4-6-Dichloro-2-nitro-diphénylamine. *J. J. Blanksma* Préparation, propriétés, 47.

12. V.

$C_{12}H_4O_4N_2Cl_4S$. 4-6-4′-6′-Tétrachloro-2-2′ dinitro-diphénylsulfure. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétés, 48.

$C_{12}H_4O_4N_2Cl_4S_2$. 4-6-4′-6′-Tétrachloro-2-2′ dinitro-diphényldisulfure. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétés, 48.

$C_{12}H_4O_4N_2Br_4S$. 4-6-4′-6′-Tétrabromo-2-2′ dinitrodiphénylsulfure. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétés, 45.

$C_{12}H_4O_4N_2Br_4S_2$. 4-6-4′-6′-Tétrabromo-2-2′ dinitrophényldisulfure. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétés, 45. Sa transformation en acide 4-6-dibromo-2-nitrosulfonique, 46.

Groupe C_{13}.

13. II.

$C_{13}H_{10}O$. Benzophénone. *P. J. Montagne.* Action d'une solution alcoolique de potasse, 334.

$C_{13}H_{12}O$. Benzhydrol. *P. J. Montagne.* Produit par l'action d'une solution alcoolique de potasse sur la benzophénone, il ne se forme pas d'acide organique, 334.

13. III.

$C_{13}H_6OCl_4$. Tétrachlorobenzophénones symétriques, 2-5-2′-5′; 2-4-2′-4′ et 3-4-3-′4′. *J. Böeseken.* Obtenues comme produits principaux par la réaction des dichlorobenzènes sur le tétrachlorure de carbone, p. d. f., 9.

$C_{13}H_7OCl_3$. 2-4-6-Trichlorobenzophénone. *P. J. Montagne.* Action d'une solution alcoolique de potasse. Il se forme du 1-3-5-trichlorobenzène et de l'acide benzoïque, 335.

$C_{13}H_7OBr_3$. 2-4-6-Tribromobenzophénone. *P. J. Montagne.* Préparation, par condensation du chlorure

de benzoyle et du 1-3-5 tribromobenzène à l'aide du $AlCl_3$, 343; par condensation du 2-4-6 tribromobenzoyle et du benzène sous l'influence du $AlCl_3$, 346. Examen cristallographique des deux tribromobenzophénones par *F. M Jaeger*, 344—345. Par l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique la 2-4-6 tribromobenzophénone fournit du 4-bromobenzhydrol sans scission perceptible.

$C_{13}H_9OCl_2$. 2-4-Dichlorobenzophénone. *J Böeseken*. Préparation avec le m-dichlorobenzène et le chlorure de benzoyle, 15.

3-4-Dichlorobenzophénone. *J. Böeseken*. Préparation avec le o-dichlorobenzène et le chlorure de benzoyle, 15.

$C_{13}H_8OBr_2$. 2-4-Dibromobenzophénone. *J Böeseken*. Préparation avec le m-dibromobenzène et le chlorure de benzoyle, 15.

3-4-Dibromobenzophénone. *J. Böeseken*. Préparation avec le o-dibromobenzène et le chlorure de benzoyle, 15,

$C_{13}H_9OCl$. 4-Chlorobenzophénone. *P J Montagne*. Action d'une solution alcoolique de potasse, 335.

$C_{13}H_9OBr$. 4-Bromobenzophénone. *P J Montagne*. Préparation à l'aide du chlorure de 4. bromobenzoyle, du benzène et du $AlCl_3$, et au moyen du chlorure de benzoyle, du bromobenzène et du ACl_3. Propriétés. Par l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique la 4-bromobenzophénone fournit le 4-bromobenzhydrol, 342.

$C_{13}H_8OBr_2$ 2-Bromobenzophénone. *P. J. Montagne*. Préparation, propriétés, 338. Examen cristallographique par *F. M. Jaeger*, 339. Se forme probablement silmultanément avec la 4-bromobenzophénone, 340.

$C_{13}H_8O_2N$. Phénylindoxazène. *P. J. Montagne*. Préparation à l'acide d'une fraction des produits, obtenus en préparant la 4-bromobenzophénone pour identifier la 2-bromobenzophénone comme produit accessoir, propriétés, 340. Examen cristallografique par *F. M. Jaeger*, 341—342.

$C_{13}H_{11}OCl$. 4-Chlorobenzhydrol. *P. J. Montagne.* Produit par l'action d'une solution alcoolique de potasse sur la 4-chlorobenzophénone; il ne se forme pas d'acide organique, 335.

$C_{13}H_{11}OBr$. 4-Bromobenzhydrol. *P. J. Montagne.* Produit de réduction de l'action d'une solution alcoolique de potasse sur la 4-bromobenzophénone, 342. De même sur la 2-4-6-tribromobenzophénone, 354. Les deux atomes de brome en 2 et 6 sont substitués par de l'hydrogène; considération théorique à cet égard 333—334.

$C_{13}H_{20}O_9N_2$. Carbonyldi-iminodiacétate diméthylique. *W J. A. Jongkees.* Préparation, propriétés, 317—318.

Groupe C_{14}.

14. II.

$C_{14}H_{12}O$. 4-Méthylbenzophénone. *P. J. Montagne.* Préparation, 354. L'action de la solution alcoolique de potasse caustique forme du 4-méthylbenzhydrol.

$C_{14}H_{14}O$. 4-Méthylbenzhydrol. *P. J. Montagne.* Produit de l'action de la solution alcoolique de potasse caustique sur le 4-méthylbenzophénone.

14. III.

$C_{14}H_{13}O_5N_3$. 1-Éthoxy-2-4-dinitro-3-anilidobenzène. *J. J. Blanksma* Préparation, propriétés, 54.

$C_{14}H_{13}O_6N_3$. 4-5-6-Trinitro-5-anilide-1-3-diméthoxybenzène. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétés, 253—254.

Groupe C_{15}.

15. III.

$C_{15}H_{34}N_6O_3$. Di-4-5-6-triméthyl-2-oxypyrimidineurée. *T. de Haan.* Préparation, 179, 181; propriétés, 181. Action de l'acide nitrique réel, 182.

Groupe C_{16}.

16. II.

$C_{16}H_{16}O$. 2-4-6.Triméthylbenzophénone. *P. J Montagne.* Préparation, propriétés, 355—356. L'ébullition avec la solution alcoolique de potasse caustique ne produit aucun effet, 356.

$C_{16}H_{34}O_{10}$. Tétracétate de diméthylinosite *J. W. K. de Jong.* Préparation, propriétés, 258—259.

Groupe C_{17}.

17. II.

$C_{17}H_{12}O$. Phényl-α-naphtylcétone. *P. J. Montagne.* L'action d'une solution de potasse alcoolique la réduit au phényl-α-naphtylcarbinol, 359.

$C_{17}H_{14}O$. Phényl-α-naphtylcarbinol. *P. J. Montayne* Produit de l'action de la potasse alcoolique sur la phényl-α-naphtylcétone, propriétés, 359.

Groupe C_{18}.

18. II.

$C_{18}H_{34}O_{12}$. Hexacétate de l'inosite. *J. W. K. de Jong.* Préparation, propriétés, 258.

18. III.

$C_{18}H_{13}O_7N_5$. 3-5-Dianilido-2-4-6-trinitrophénol. *J. J. Blanksma.* Préparation, p. d. f. 36.

Groupe C_{19}.

19. II.

$C_{19}H_{14}O$. 4-Phénylbenzophénone. *P. J. Montagne.* Préparation, propriétés 357—358. Détermination de la structure du benzoyle biphényle par oxydation, qui produit l'acide p. benzoylbenzoïque. Par l'action de la solution alcoolique de potasse caustique le 4-phénylbenzhydrol prend naissance.

$C_{19}H_{16}O$. 4-Phénylbenzhydrol. *P. J. Montagne*. Produit de l'action d'une solution de potasse alcoolique sur la 4-phénylbenzophénone, 358.

Groupe C_{20}.

20. II.

$C_{20}H_{20}O_7$. Acide dibenzalidonique. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*, Préparation, p. d. f., dédoublement, 2.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

ERRATA.

Page **42**, ligne 1 en descendant, au lieu de: m-dichlorobenzène,
il faut lire: m-dichloronitrobenzène.

„ **53**, ligne 2 remontant, au lieu de: $C_9H_9O_5N_5$,
il faut lire: $C_9H_9O_9N_5$.

„ **200**, ligne 12 en descendant, au lieu de: $C_8H_4O_2N_2$,
il faut lire: $C_8H_{14}N_2O_2$.

„ **259**, ligne 2 en descendant, au lieu de: $(C_2H_2O)_4$,
il faut lire: $(C_2H_2O_2)_4$.

„ **293**, ligne 10 en descendant, au lieu de: potassiqu,
il faut lire: potassique.

„ **323**, ligne 12 en remontant, au lieu de: $C_5H_8O_2N_2$,
il faut lire: $C_5H_8O_2N_4$

„ **338**, ligne 2 en descendant, au lieu de: longue saiguilles
il faut lire: longues aiguilles.

„ **347**, ligne 18 en remontant, au lieu de: si dessus
il faut lire: si dessous.

7 4227

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
4	5	6

2-HR USE

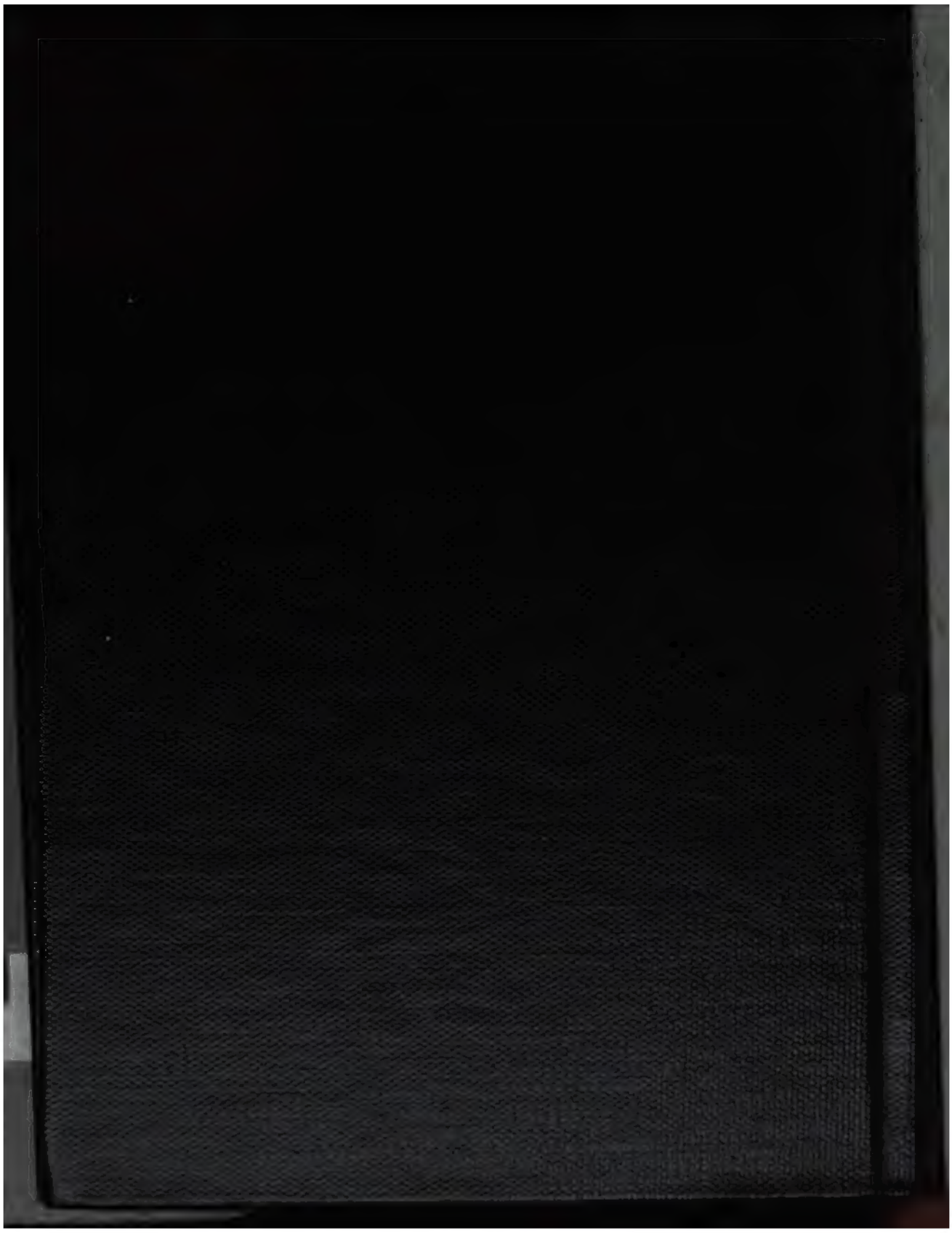
ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

OCT 24 1980

Berkeley
LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

C036815 3h
U.C. BERKELEY LIBRARIES

CHEMISTRY LIBRARY